

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ им. В.А.КОТЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Каманцев Александр Павлович

**Фазовые переходы и магнитокалорический эффект
в Gd, соединениях на основе Mn и сплавах FeRh
в сильных магнитных полях**

1.3.8. (01.04.07) Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук

Коледов Виктор Викторович

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ..... | 15 |
| 1.1. История исследования калорических эффектов | 15 |
| 1.2. Термодинамика калорических эффектов | 16 |
| 1.2.1. Магнитокалорический эффект вблизи фазовых переходов 2-го рода..... | 20 |
| 1.2.2. Магнитокалорический эффект вблизи фазовых переходов 1-го рода..... | 22 |
| 1.2.3. Неравновесные эффекты вблизи фазовых переходов 1-го рода | 26 |
| 1.2.4. Феноменологический анализ температурного гистерезиса..... | 27 |
| 1.3. Экспериментальное исследование магнитокалорического эффекта 29 | |
| 1.3.1. Косвенное определение магнитокалорического эффекта | 30 |
| 1.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия в магнитном поле..... | 31 |
| 1.3.3. Магнитокалорический эффект в импульсном магнитном поле..... | 31 |
| 1.3.4. Оценка влияния вихревых токов | 32 |
| 1.3.5. Магнитное охлаждение при комнатной температуре | 33 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ..... | 36 |
| 2.1. Магнитокалорические материалы | 36 |
| 2.1.1. Чистый Gd | 37 |
| 2.1.2. Соединения на основе Mn..... | 38 |
| 2.1.3. Сплавы Гейслера семейства Ni ₂ MnGa | 42 |
| 2.1.4. Сплавы FeRh | 47 |
| 2.2. Методы измерения магнитокалорических ΔT, ΔQ-эффектов и намагниченности в полях биттеровского магнита | 51 |
| 2.2.1. Одновременное измерение ΔT и ΔQ в стационарном/экстракционном калориметре..... | 52 |
| 2.2.2. Измерение намагниченности с помощью датчиков Холла..... | 55 |
| 2.2.3. Измерение ΔQ и скрытой теплоты фазового перехода с помощью элементов Пельтье | 56 |
| 2.3. Методы измерения ΔT-эффекта и намагниченности в импульсных магнитных полях..... | 58 |
| 2.3.1. Измерение ΔT с помощью микротермопары | 58 |
| 2.3.2. Измерение ΔT бесконтактным методом с помощью волоконно-оптического датчика температуры | 59 |

| | |
|---|------------|
| 2.3.3. Измерение намагниченности индукционным методом | 65 |
| ГЛАВА 3. ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ | 66 |
| 3.1. ΔT -эффект и намагниченность Gd в стационарном калориметре..... | 66 |
| 3.2. ΔT и ΔQ -эффекты в Gd в экстракционном калориметре..... | 68 |
| 3.3. ΔT -эффект и намагниченность Gd в импульсных магнитных полях до 127 кЭ | 71 |
| 3.4. Выводы к Главе 3..... | 75 |
| ГЛАВА 4. ГИГАНТСКИЙ ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ | 77 |
| 4.1. ΔT и ΔQ -эффекты в соединении $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ в стационарном калориметре | 77 |
| 4.2. ΔT -эффект и намагниченность композитного материала на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 300 кЭ..... | 80 |
| 4.2.1. ΔT в композитном материале на основе MnAs, измеренный микротермопарой | 81 |
| 4.2.2. ΔT в композитном материале на основе MnAs, измеренный бесконтактным методом..... | 84 |
| 4.2.3. Сравнение результатов измерений ΔT , полученных разными методами..... | 88 |
| 4.3. ΔT и ΔQ -эффекты в сплаве Гейслера $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ в стационарном калориметре | 92 |
| 4.4. ΔT -эффект в сплаве Гейслера $Ni_2Mn_{0,74}Cu_{0,26}Ga$ в импульсном магнитном поле до 500 кЭ..... | 95 |
| 4.5. Выводы к Главе 4..... | 99 |
| ГЛАВА 5. ГИГАНТСКИЙ ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ | 102 |
| 5.1. ΔQ -эффект и скрытая теплота фазового перехода сплава $Fe_{48}Rh_{52}$. 102 | |
| 5.2. ΔT -эффект и намагниченность сплава $Fe_{48}Rh_{52}$ в импульсных магнитных полях до 125 кЭ | 104 |
| 5.3. ΔT -эффект в сплаве $Fe_{49}Rh_{51}$ в импульсном магнитном поле 500 кЭ..... | 107 |
| 5.4. Выводы к Главе 5..... | 112 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 114 |

| | |
|--|------------|
| СПИСОК РАБОТ АВТОРА | 116 |
| Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science..... | 116 |
| Публикации в журналах, вошедших в Перечень изданий, рекомендованных ВАК | 118 |
| Патенты..... | 118 |
| Публикации в трудах конференций и тезисы докладов..... | 118 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 123 |
| Список сокращений и условных обозначений..... | 140 |
| Благодарности..... | 144 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации

Потребность в применении сильных магнитных полей наблюдается почти во всех областях физики: в физике высоких энергий, в физике твердого тела, в геофизике и биофизике. При использовании сильных магнитных полей в физическом эксперименте удастся лучше разобраться в тонких деталях физических явлений [1], что позволяет, например, глубоко изучить свойства твердотельных магнитных материалов с магнитными фазовыми переходами (ФП). Несмотря на длительную историю как теоретических [2-5], так и экспериментальных [6-7] исследований твердотельных магнитных материалов с ФП, прямые экспериментальные методы изучения их тепловых свойств (температуры, теплоёмкости, и др.) в сильных магнитных полях не утратили актуальности, так как во всем мире ведётся активная разработка широкодоступной технологии охлаждения при комнатной температуре на основе таких материалов [8]. Эта технология базируется на идее использования магнитокалорического эффекта (МКЭ) в термодинамическом цикле перекачки тепла в сильных переменных магнитных полях, что породило огромное количество исследовательских работ и дало толчок к созданию большого количества новых магнитных материалов с ФП [9-10].

Традиционно МКЭ принято называть изменение температуры магнетика при его адиабатическом намагничивании/размагничивании [11], однако в последние годы этот термин стал трактоваться шире. Если магнитный материал при какой-то заданной начальной температуре испытывает изменение внешнего магнитного поля, то МКЭ определяется как изменение его температуры ΔT в адиабатических условиях (интенсивный эффект), или как изменение его магнитной энтропии ΔS и количества теплоты ΔQ в изотермических условиях (экстенсивный эффект) [8, 12].

Значительный научный и практический интерес представляет так называемый гигантский МКЭ, который наблюдается при температурах вблизи совмещённых магнитных (или метамагнитных) и структурных (или изоструктурных) ФП в магнетиках [9]. Гигантский МКЭ возникает при взаимодействии подсистем твердого тела в условиях магнитной и структурной неустойчивости под действием внешнего магнитного поля. Прямые экспериментальные исследования МКЭ в твердотельных магнитных материалах с ФП в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях позволяют определить характер неустойчивости и выявить особенности перераспределения внутренней энергии магнетика между системой магнитных моментов его атомов и кристаллической решеткой. Как правило, прямые эксперименты осложняются тем, что большие изменения магнитного поля должны происходить быстрее характерного времени, за которое может произойти утечка тепла, а также тем, что необходимо учитывать негативное воздействие электромагнитных полей на термодатчики [8].

Поскольку гигантский МКЭ является следствием сильной взаимосвязи магнитной и структурной подсистем твёрдого тела, прямое изучение магнитных и структурных свойств твердотельных магнитных материалов с ФП в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях представляет собой актуальную задачу как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Накопление знаний о свойствах магнитных функциональных материалов с ФП в сильных магнитных полях приведёт к созданию новых быстродействующих устройств на их основе, таких как магнитные ячейки памяти, устройства спинтроники, магнитокалорические тепловые машины и др.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование фазовых переходов и магнитокалорических свойств твердотельных магнитных материалов: чистого Gd, соединений $(\text{MnFe})_2(\text{PSi})$ и MnAs, сплавов Гейслера семейства Ni_2MnGa , сплавов FeRh в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях прямыми методами. Для достижения поставленной цели были решены следующие конкретные задачи:

1. Прямое параллельное измерение магнитокалорического эффекта в адиабатических ΔT и изотермических ΔQ условиях в Gd, соединении $\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.73}\text{P}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$, сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ в области температур магнитных ФП в полях биттеровского магнита до 140 кЭ.
2. Прямое измерение скрытой теплоты λ метамагнитного изоструктурного ФП и магнитокалорического ΔQ эффекта вблизи данного ФП в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ методами дифференциальной сканирующей калориметрии в полях биттеровского магнита до 140 кЭ.
3. Прямое измерение магнитокалорического ΔT эффекта в композитном материале на основе бинарного соединения MnAs в качестве наполнителя и связующим из фенолполивинилацетата (КМ на основе MnAs), сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$, сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в области температур магнитных ФП в импульсных магнитных полях до 500 кЭ.
4. Разработка и испытание новой экспериментальной методики, обеспечивающей одновременное измерение намагниченности M индукционным методом и измерение адиабатического изменения температуры ΔT бесконтактным методом с высокими быстродействием, разрешением и устойчивостью к электромагнитным помехам с помощью волоконно-оптического датчика температуры в твердотельных магнитных материалах с разными типами магнитных ФП (чистом Gd, КМ на основе MnAs, сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$) под действием сильных импульсных магнитных полей.

Научная новизна работы

В диссертационной работе с помощью оригинальных методов проведены прямые экспериментальные исследования МКЭ в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях в твердотельных магнитных материалах с ФП, перспективных для использования в технологии магнитного охлаждения при комнатной температуре. Научная новизна представленной работы определяется следующими результатами, полученными впервые:

1. Измерены параллельно магнитокалорические ΔT эффект в адиабатических условиях и ΔQ эффект в изотермических условиях в чистом Gd, соединении $\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.73}\text{P}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$, сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ в области температур магнитных ФП в квазистационарных магнитных полях до 140 кЭ.

2. Измерена скрытая теплота λ метамагнитного изоструктурного ФП в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в магнитных полях до 40 кЭ и магнитокалорический ΔQ эффект вблизи данного ФП в магнитных полях до 140 кЭ методами дифференциальной сканирующей калориметрии.

3. Исследован магнитокалорический ΔT эффект в КМ на основе MnAs, сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$, сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в области температур магнитных ФП 1-го рода в импульсных магнитных полях до 500 кЭ.

4. На основе данных по измерению магнитокалорического эффекта в импульсных магнитных полях до 500 кЭ и данных по измерению намагниченности в полях до 70 кЭ построена магнитная фазовая $H - T$ диаграмма сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$, на которой обнаружена трикритическая точка, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линию ФП 2-го рода.

5. Создана новая экспериментальная методика для прямого одновременного измерения намагниченности и температуры твердотельных магнитных материалов в сильных импульсных магнитных полях. Волоконно-оптический датчик температуры среднего ИК-диапазона обеспечивает прямое бесконтактное измерение температуры материалов с быстродействием на уровне 1 мкс , разрешением в 0,1 К и высокой устойчивостью к электромагнитным помехам. Параллельное одновременное измерение намагниченности индукционным методом совместно с измерением температуры позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала.

6. Одновременно измерены намагниченность M индукционным методом и адиабатическое изменение температуры ΔT бесконтактным методом с помощью волоконно-оптического датчика температуры в материалах с разными типами магнитных ФП: чистом Gd, композитном материале на основе КМ на основе MnAs, сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$, под действием сильных импульсных магнитных полей. Выявлены кинетические особенности протекания магнитоиндуцированного метамагнитного изоструктурного ФП в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$.

Научная и практическая значимость работы

Результаты систематического исследования адиабатического изменения температуры и изотермического поглощения/выделения тепла прямыми методами в сильных магнитных полях в функциональных магнитных материалах с разными типами ФП (чистом Gd, соединений $(\text{MnFe})_2(\text{PSi})$ и MnAs, сплавах Гейслера семейства Ni_2MnGa , сплавах FeRh) позволяют сделать оценку рабочих параметров будущих холодильных устройств на их основе: максимальную разность температур при охлаждении, количество теплоты, передаваемое за один термодинамический цикл охлаждения, необратимые потери тепла за цикл, максимальную частоту и мощность термодинамических циклов. Определенные в работе значения МКЭ для КМ на основе MnAs, при улучшенных (по сравнению с чистым монокристаллическим MnAs) механических свойствах, делают данный композитный материал одним из наиболее перспективных в качестве рабочего тела магнитного холодильника для комнатной температуры. Исследования МКЭ в сильных импульсных (до 500 кЭ) магнитных полях позволяют получать данные о фазовом состоянии вещества в экстремальных условиях. В экспериментах на сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$ впервые экспериментально обнаружена трикритическая точка, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линию ФП 2-го рода.

Предложенная в данной работе оригинальная методика измерения температуры материалов бесконтактным методом при помощи датчика на основе оптического волокна среднего ИК-диапазона позволяет проводить измерения с высокими быстродействием и устойчивостью к электромагнитным помехам в сильных импульсных магнитных полях. Одновременное измерение намагниченности индукционным методом совокупно с измерением температуры позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала. Новый тип инфракрасного волоконно-оптического датчика температуры может найти применение для исследования целого класса быстротекущих термодинамических процессов в конденсированных средах в условиях сильных электромагнитных помех. Работы по применению новых датчиков температуры поддержаны грантами: РФФИ № 17-58-540002 Вьет_а 2017-2018 гг., РФФИ № 18-07-01320 а 2018-2020 гг.

Методология и методы исследования

Аттестация магнитных и тепловых свойств материалов проводилась при использовании современных методик на вибрационных магнитометрах системы Quantum Design PPMS-9T и PPMS-14T, СКВИД магнитометре, на установках дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме широкоизвестных в мировой литературе были использованы оригинальные методы прямого измерения магнитокалорического эффекта. Методика прямого параллельного измерения адиабатического изменения температуры и изотермического

поглощения/выделения тепла в магнитных полях до 140 кЭ в диапазоне температур от 4,2 К до 350 К защищена патентом РФ на изобретение [A21]. Методика прямого одновременного измерения температуры (бесконтактно, с помощью датчика на основе оптического волокна ИК-диапазона) и намагниченности (индукционным методом) твердотельных магнитных материалов в сильных импульсных магнитных полях является новой и применяется впервые. Полученные с помощью данной методики результаты опубликованы в рецензируемых изданиях [A8, A10, A18, A20] и многократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Температурные и полевые зависимости магнитокалорического эффекта в адиабатических ΔT и изотермических ΔQ условиях, полученные прямым методом при параллельном измерении в квазистационарных магнитных полях до 140 кЭ при температурах вблизи магнитных фазовых переходов чистого Gd, соединения $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$, сплава Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$.

2. Композитный материал на основе бинарного соединения MnAs в качестве наполнителя со связующим из фенолполивинилацетата отличается от монокристаллического MnAs высокой механической стабильностью при термоциклировании и периодическом воздействии сильных магнитных полей, при этом показывает сравнимые по величине значения магнитокалорического эффекта: $\Delta T = 12,5$ К против $\Delta T = 15$ К в магнитном поле $H = 100$ кЭ.

3. Магнитная фазовая H - T диаграмма поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ в области температур магнитоструктурного фазового перехода, построенная на основе измерений намагниченности в стационарных магнитных полях до 70 кЭ и измерений магнитокалорического ΔT -эффекта в импульсном магнитном поле $H = 500$ кЭ демонстрирует наличие трикритической точки в поле $H_{кр} = 302$ кЭ при температуре $T_{кр} = 334$ К.

4. Новая экспериментальная методика на основе волоконно-оптического датчика среднего ИК-диапазона обеспечивает прямое бесконтактное измерение температуры твердотельных магнитных материалов в сильных импульсных магнитных полях с быстродействием на уровне 1 мкс и высокой устойчивостью к электромагнитным помехам. Одновременное измерение намагниченности индукционным методом совместно с измерением температуры позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала.

5. Величина обратного магнитокалорического эффекта при начальных температурах в области метамгнитного изоструктурного фазового перехода 1-го рода в сплавах FeRh (с составами близкими к эквиаtomному) возрастает до поля насыщения, выше которого меняется знак эффекта и наблюдается прямой магнитокалорический эффект, что свидетельствует о полном завершении магнитоиндуцированного фазового перехода антиферромагнетик-ферромагнетик.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается их воспроизводимостью, надежностью примененных методов исследования и обработки данных. Полученные результаты были признаны научной общественностью при обсуждениях на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях, научных семинарах:

- 1) Международная конференция по магнетизму InterMag: Дрезден (Германия) 2014; Пекин (Китай) 2015; Дублин (Ирландия) 2017.
- 2) Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС, Екатеринбург: 2014, 2016, 2018, 2019.
- 3) Московский международный симпозиум по магнетизму MISM, Москва: 2014, 2017.
- 4) Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка», Екатеринбург: 2014, 2016.
- 5) Конференция-конкурс молодых ученых им. И.В. Анисимкина, Москва: 2014, 2016.
- 6) Международный семинар «Магнитные фазовые переходы», Махачкала: 2015, 2017, 2019.
- 7) Байкальская международная конференция по магнитным материалам VICMM, Иркутская обл., 2014.
- 8) Заседание секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред: 2014, 2019.
- 9) Международная конференция по магнетизму ICM, Барселона (Испания), 2015.
- 10) Евро-азиатский симпозиум EastMag: Красноярск, 2016; Екатеринбург, 2019.
- 11) Международная конференция по магнитному охлаждению при комнатной температуре TherMag, Турин (Италия), 2016.
- 12) Международная Балтийская конференция по магнетизму IBCM, Калининград: 2017, 2019.
- 13) Международный симпозиум по передовым магнитным материалам и приложениям ISAMMA, Фукуок (Вьетнам), 2017.
- 14) Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения, Москва, 2018.
- 15) Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Брест (Беларусь), 2019.
- 16) Чешская и Словацкая конференция по магнетизму (CSMAG), Кошице (Словакия), 2019.
- 17) Международная научная конференция «Донецкие чтения», Донецк, 2019.
- 18) Семинар Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения, Гуниб, 2020.

19) Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2020.

20) Семинар Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав (Польша): 2013, 2014, 2015.

21) Семинар «Физика магнитных явлений» кафедры Физики конденсированного состояния ЧелГУ, Челябинск: 2013, 2014, 2016, 2018.

Публикации

По материалам диссертации опубликована **21** научная работа, в том числе: **15** – в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных *Web of Science* и *Scopus* [A1 – A15], **5** – в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК *Минобрнауки РФ* [A16 – A20], **1** – патент РФ на изобретение [A21]. Кроме того, выпущено **29** публикаций в сборниках трудов конференций [A22-A50].

Личный вклад автора

Результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо совместно с сотрудниками Лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, причём при выполнении работ автором сделан определяющий вклад в постановку задач исследования, создание новых экспериментальных установок, проведение экспериментов, обработку результатов, выполнение теоретических выкладок и расчетов.

Прямые параллельные измерения магнитокалорического эффекта в адиабатических и изотермических условиях в квазистационарных полях до 140 кЭ проводились в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) по методу, разработанному и запатентованному совместно с к.ф.-м.н. А.В. Машировым, к.ф.-м.н. Э.Т. Дильмиевой, к.ф.-м.н. Ю.С. Кошкидько, при этом, автором исследовались материалы, отличавшиеся по химическому составу и физическим свойствам от представленных в диссертациях А.В. Маширова и Э.Т. Дильмиевой.

Исследования магнитокалорического эффекта с помощью микротермопар в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ проводились в Лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия) совместно с к.ф.-м.н. Ю.С. Кошкидько.

Конструкция нового бесконтактного волоконно-оптический датчика температуры разрабатывалась совместно с к.ф.-м.н. Л.Н. Бутвиной.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пункту 3. «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» и пункту 6. «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами» паспорта специальности 1.3.8. (01.04.07) – Физика конденсированного состояния.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора из 50 наименований, списка цитированной литературы из 258 наименований, списка сокращений и условных обозначений, листа благодарностей. Диссертация изложена на 144 страницах, включая 43 формулы и 68 рисунков.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведено краткое описание состояния проблемы, сформулированы цели, научная новизна и практическая ценность работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор литературы по истории исследования калорических эффектов и теоретическому описанию МКЭ вблизи ФП в твердых телах. Дается обзор известных методов косвенной оценки МКЭ и прямых экспериментальных методов измерения МКЭ, рассматриваются известные прототипы устройств магнитного охлаждения при комнатной температуре на основе твердотельных магнитных материалов с МКЭ.

Вторая глава посвящена описанию методов прямого исследования свойств твердотельных магнитных материалов с ФП в сильных магнитных полях, а также описанию свойств известных магнитокалорических материалов. В разделе 2.1 рассматриваются термомагнитные и термодинамические свойства магнитокалорических материалов с ФП вблизи комнатной температуры, исследованных в данной работе: чистого Gd, KM на основе MnAs, соединения $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$, сплавов Гейслера $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ и $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$, сплавов $Fe_{48}Rh_{52}$ и $Fe_{49}Rh_{51}$. В разделе 2.2 дается описание оригинальных методов, использованных для исследования МКЭ в сильных квазистационарных магнитных полях. В частности, в разделе 2.2.1 описывается стационарный и экстракционный (который опускался в поле, а затем вынимался из поля) калориметр для одновременного измерения МКЭ в адиабатических (ΔT -эффект) и изотермических (ΔQ -эффект) условиях в твердотельных магнитных материалах в полях биттеровского магнита. В разделе 2.2.3 описаны методы дифференциальной сканирующей

калориметрии (ДСК) для определения скрытой теплоты λ ФП 1-го рода и ΔQ -эффекта в области температур данного ФП в полях биттеровского магнита до 140 кЭ. В разделе 2.3 описываются методы измерения ΔT -эффекта и намагниченности M твердотельных материалов в сильных импульсных магнитных полях. В разделе 2.3.1 описан контактный метод измерения ΔT -эффекта в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ с помощью дифференциальной микротермопары типа Т (медь-константан) из микропроводов с толщиной сечения в 25 мкм. В разделе 2.3.2 описан новый бесконтактный метод прямого измерения ΔT -эффекта в твердотельных магнитных материалах с ФП в сильных импульсных магнитных полях с помощью волоконно-оптического датчика температуры (ВОДТ) среднего ИК-диапазона (рис. 1г) с быстродействием на уровне 1 мкс и высокой устойчивостью к электромагнитным помехам. В разделе 2.3.3 описан индукционный метод измерения намагниченности твердотельных материалов в сильных импульсных магнитных полях.

Третья глава посвящена описанию результатов экспериментов по исследованию функциональных свойств материала с прямым МКЭ вблизи точки Кюри – чистого Gd. Для исследований используются три различные методики, которые отличаются скоростью введения магнитного поля. В разделе 3.1 приводятся результаты исследований ΔT -эффекта и намагниченности в стационарном калориметре в полях биттеровского магнита до 120 кЭ. В разделе 3.2 приводятся результаты измерений МКЭ в адиабатическом ΔT и изотермическом ΔQ режимах в экстракционном калориметре в полях биттеровского магнита до 140 кЭ. В разделе 3.3 приводятся результаты измерений ΔT -эффекта, выполненных с помощью волоконно-оптического датчика температуры, а также намагниченности – индукционным методом в импульсных магнитных полях до 127 кЭ.

Четвёртая глава посвящена описанию экспериментов по исследованию функциональных свойств материалов с магнитоструктурными ФП и гигантским прямым МКЭ – соединений на основе Mn: $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ и КМ на основе MnAs, а также сплавов Гейслера $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ и $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$. В разделе 4.1 приводятся результаты измерений МКЭ в соединении $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ в адиабатическом ΔT и изотермическом ΔQ режимах в стационарном калориметре в полях биттеровского магнита до 140 кЭ. В разделе 4.2 приводятся результаты измерений ΔT -эффекта, выполненных с помощью микротермопары и волоконно-оптического датчика температуры, а также намагниченности композитного образца на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 300 кЭ. Проводится сравнение результатов, полученных с помощью разных датчиков. В разделе 4.3 приводятся результаты измерений МКЭ в сплаве Гейслера $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ в адиабатическом ΔT и изотермическом ΔQ режимах в стационарном калориметре в полях биттеровского магнита до 140 кЭ. В разделе 4.4 приводятся результаты измерений ΔT -эффекта в сплаве Гейслера $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$ с помощью

микротермопары в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ и магнитная фазовая H - T диаграмма сплава, построенная на основе измерений МКЭ и измерений намагниченности сплава в полях до 70 кЭ.

Пятая глава посвящена описанию экспериментов по исследованию функциональных свойств материалов с метамагнитными изоструктурными ФП и гигантским обратным МКЭ – сплавов из семейства FeRh с составами близкими к экваторному. В разделе 5.1 приводятся результаты измерений скрытой теплоты ФП 1-го рода и ΔQ -эффекта в сплаве Fe₄₈Rh₅₂ в полях биттеровского магнита до 140 кЭ. В разделе 5.2 – результаты измерений ΔT -эффекта в сплаве Fe₄₈Rh₅₂, выполненные с помощью волоконно-оптического датчика температуры, а также намагниченности индукционным методом и работы магнитного поля в импульсных магнитных полях до 125 кЭ. В разделе 5.3 приводятся результаты измерений ΔT -эффекта в сплаве Fe₄₉Rh₅₁ с помощью микротермопары в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. История исследования калорических эффектов

Калорические материалы демонстрируют обратимые тепловые изменения, известные как калорические эффекты, возникающие из-за изменения внешнего индуцирующего поля [8]. История исследования калорических эффектов начинается с исследования обыкновенной резины. Натуральный каучук нагревается, если его быстро растягивать. Этот эффект впервые был описан слепым естествоиспытателем Джоном Гуком [13] в начале XIX века в Англии. Гук обнаружил этот эффект, прикладывая резину к своим губам. Если тепло успевает рассеяться, то после снятия одноосного напряжения резина охлаждается. Эластокалорические эффекты (ЭКЭ), такие как этот, для различных материалов были описаны Джоулем в 1859 году [14]. Вскоре после этого лорд Кельвин предложил их термодинамическую интерпретацию [15], которую он впоследствии обобщил [16] для предсказания того, что позже назовут МКЭ и электрокалорическим эффектом (ЭКЭ), которые вызываются магнитным и электрическим полем, соответственно. Экспериментальные исследования в области калорических явлений в настоящее время испытывают подъём, и прототипы холодильных машин находятся в стадии активной разработки. Барокалорические эффекты (БКЭ), вызываемые изотропным механическим напряжением, приводят к введению нового термина «механокалорический» эффект для коллективного описания ЭКЭ и БКЭ.

Первое экспериментальное наблюдение МКЭ приписывают Варбургу, однако, как недавно сообщалось [17], он не вводил такого понятия в своей статье 1881 года о железе при комнатной температуре (что значительно ниже точки Кюри) [18]. На самом деле Варбург описал необратимый нагрев из-за магнитного гистерезиса, и он не утверждал, что это новый тепловой эффект, вызываемый магнитным полем. Статья Вейса и Пиккара 1917 года о никеле вблизи температуры Кюри, представляет собой первое наблюдение обратимого МКЭ, но там его обратимость не была продемонстрирована [11]. Вейс и Пиккар ввели термин «магнитокалорика» на французском языке, но только вскользь упомянули, что образец охлаждался ниже начальной температуры, если магнитное поле снималось после рассеивания сгенерированного тепла [19].

Только после экспериментального наблюдения в 1930-ом аналогичных ЭКЭ в сегнетовой соли [20] МКЭ охлаждение в парамагнитных (ПМ) солях было использовано для приближения к абсолютному нулю [21]. Джиок в 1949-ом году получил Нобелевскую премию по химии за разработку этой криогенной технологии, и она по-прежнему используется в научных лабораториях для достижения милликельвиновых температур. Стабильное МКЭ охлаждение ниже 1 К было впервые продемонстрировано с помощью ПМ солей в 1950-е [22, 23], а затем вблизи комнатной температуры в 1976-ом, путем использования точки Кюри в Gd [24]. Эта работа

Брауна была основополагающей, поскольку в ней были продемонстрированы регенераторы, заметно увеличивающие температурный интервал, который может быть достигнут в прототипе теплового насоса на основе калорических эффектов. В результате количество научных публикаций по МК охлаждению стало расти.

В 1980-ые, 1990-ые, и в последующие 2000-ые годы, наблюдались большие МКЭ, МКЭ и ЭКЭ соответственно, вблизи структурных ФП. Эти три «гигантских» калорических эффекта, таким образом, были описаны в той же последовательности, как три обычных калорических эффекта. Гигантские МКЭ были обнаружены [25] в сплаве с памятью формы $\text{Cu}_{69.6}\text{Al}_{27.7}\text{Ni}_{2.7}$ в рамках термодинамических исследований в области мартенситных превращений; гигантские МКЭ были обнаружены [26] вблизи магнитоструктурного перехода в металлическом $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$; и гигантские ЭКЭ были обнаружены вблизи сегнетоэлектрического перехода в пленках керамики $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ [27], а затем в двух фторированных полимерах [28]. Основываясь на данных цитирования, можно сказать, что открытие гигантских ЭКЭ [27, 28] инициировало существенное увеличение научно-исследовательской деятельности. Кроме того, исследования в области МКЭ прежде всего были вызваны статьёй 1997 года [29] о гигантском МКЭ в $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, которая появилась через семь лет после сообщения о $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. Текущее возрождение исследований по механокалорическому эффекту [30-32] могло быть простимулировано работами по двум другим калорическим эффектам.

Калорические эффекты изучались отдельно до совсем недавнего времени [33]. Калорический материал, который проявляет тепловые изменения в ответ на более чем один вид внешнего поля, называют мультикалорическим. Вероятно, существует множество мультикалорических материалов, благодаря тому, что структурная степень свободы, которая лежит в основе механокалорических эффектов, чаще всего ответственна за усиление МКЭ и ЭКЭ. МКЭ и ЭКЭ эффекты не были описаны в одном и том же материале, так как редко можно найти мультиферроик, демонстрирующий как ферромагнетизм (ФМ), так и сегнетоэлектричество.

1.2. Термодинамика калорических эффектов

Калорические эффекты встречаются в любых макроскопических физических системах как следствие тепловой реакции системы на изменение обобщённых переменных, таких как объем V , деформация ε , намагничённость M , поляризация P , и т.д. Естественный способ вызвать изменения этих переменных – приложение или снятие соответствующих им сопряженных обобщенных сил (или полей): давления p , механического напряжения σ , магнитного поля H и электрического поля E , соответственно. Фактически, изменения этих полей вызовут БКЭ, ЭКЭ, МКЭ и ЭКЭ. Калорические эффекты особенно интересны в мультиферроиках, в которых изменение обобщённых переменных взаимосвязано. В случае мультиферроика одна обобщённая

переменная может быть изменена больше чем одним полем. Это следствие взаимодействия между различными обобщенными переменными в системе, например, в случае материалов с магнитным эффектом памяти формы (ЭПФ), демонстрирующих сильное взаимодействие между магнитными и механическими переменными [12, 34].

Термодинамика предоставляет нам очень удобную базу для полного рассмотрения калорических эффектов в макроскопическом масштабе, независимо от фактической сложности выбранной системы. С этой точки зрения, мы рассматриваем обобщенную закрытую систему (число атомов компонентов изучаемой системы фиксировано), описанную с помощью n подходящих обобщенных координат $\{\mathbf{X}_i\}$ ($i = 1, \dots, n$). Внутренняя энергия – это функция

$$U = U(S, \{\mathbf{X}_i\}) \quad (1.1)$$

с $n + 1$ независимыми переменными, где S – энтропия. Обобщённые силы $\{\mathbf{x}_i\}$ ($i = 1, \dots, n$) термодинамически сопряжены с обобщёнными координатами

$$\mathbf{x}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{X}_i} \right)_{S, \mathbf{X}_{j \neq i}} \quad (1.2)$$

Температура задается как $T = (\partial U / \partial S)_{\{\mathbf{x}_i\}}$ и играет роль сопряжённой переменной для энтропии S . Действительно, каждая пара обобщённых переменных имеет одинаковый тензорный порядок, так чтобы тензорное произведение $\mathbf{x}_i \cdot d\mathbf{X}_i$ являлось скаляром, определяющим обратимую работу, связанную с дифференциальными изменениями обобщенных координат, вызванных соответствующими обобщёнными силами. Существование взаимодействия между различными степенями свободы должно быть рассмотрено через явную зависимость каждой координаты \mathbf{X}_i от остальных переменных $\{\mathbf{X}_{j \neq i}\}$. С другой стороны, калорические эффекты обусловлены явной зависимости $\{\mathbf{X}_i\}$ от энтропии (и, неявно, от ее обобщённой координаты - температуры). В случае МКЭ нужно вдобавок к тепловым координатам рассмотреть магнитные и механические переменные. Таким образом, подходящие пары обобщённых переменных – это магнитное поле/намагниченность и механическое напряжение/деформация. Термодинамические связи в этих подсистемах твёрдого тела схематически представлены на рис. 1.1.

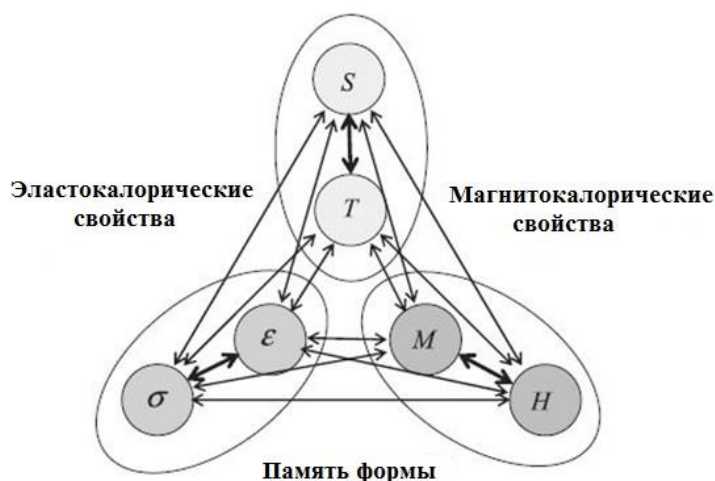


Рис.1.1. Термодинамические связи между тепловыми, упругими и магнитными переменными. Магнитный ЭПФ возникает в результате магнитоупругого взаимодействия. МК свойства возникают в результате взаимодействия тепловых и магнитных переменных, а эластокалорические – тепловых и упругих переменных. Переменные, связанные толстыми линиями, сопряжены в термодинамическом смысле (имеют тот же тензорный ранг).

Магнитный ЭПФ связан с взаимодействием между магнитными и механическими переменными, в то время как ЭКЭ и МКЭ возникают в результате зависимости механических и магнитных переменных от тепловой переменной (энтропии и температуры), соответственно. Для расчета калорических эффектов удобно выразить дифференциал энтропии через дифференциалы полей и температуры, взятых как независимые переменные:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\{x_{j=1, \dots, n}\}} \cdot dx_i, \quad (1.3)$$

где для первого члена правой части уравнения использовано следующее определение теплоёмкости C при постоянных значениях полей: $(\partial S / \partial T)_{\{x_{j=1, \dots, n}\}} = C/T$. Обобщённые соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{x_{j=1, \dots, n}} \quad (1.4)$$

использовались, чтобы получить второе слагаемое. Из уравнения (1.3), обратимое изменение энтропии, вызванное изотермическим изменением данного поля x_i (от 0 до величины x_i), получается как

$$\Delta S(0 \rightarrow x_i) = \int_0^{x_i} \xi_i \cdot dx_i, \quad (1.5)$$

где $\xi_i = (\partial X_i / \partial T)_{x_{j=1, \dots, n}}$.

Соответствующее адиабатическое изменение температуры:

$$\Delta T(0 \rightarrow \mathbf{x}_i) = - \int_0^{\mathbf{x}_i} \frac{T}{C} \xi_i \cdot d\mathbf{x}_i \quad (1.6)$$

Из этих уравнений видно, что калорический эффект, связанный с i координатой, контролируется функцией отклика ξ_i , определяющей изменение энтропии в результате связанных со всеми степенями свободы эффектами упорядочения/разупорядочения, вызванными приложением поля \mathbf{x}_i . Адиабатически этот эффект упорядочения/разупорядочения «абсорбируется» решёткой (что учитывается через удельную теплоёмкость C), таким образом вызывая изменение температуры. В случае МКЭ, подходящей функцией отклика является $\xi_M = (\partial M / \partial T)_{H, \dots}$, где M – компонента намагниченности в направлении приложенного магнитного поля H . Таким образом, вызванные полем изотермическое изменение энтропии ΔS и адиабатическое изменение температуры ΔT описываются выражениями:

$$\Delta S(0 \rightarrow H) = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H \xi_M dH \quad (1.7)$$

$$\Delta T(0 \rightarrow H) = T(S, H) - T(S, 0) = - \int_0^H \frac{T \xi_M}{C} dH \quad (1.8)$$

Интересно отметить, что в то время как функция отклика ξ_M обычно отрицательна, её положительные значения не запрещены термодинамикой. В тех областях пространства термодинамических переменных, где это происходит, магнитное поле вызовет увеличение энтропии в изотермическом режиме, и понижение температуры (охлаждение) – в адиабатическом. Такой нетрадиционный МКЭ называют обратным. Обратные эффекты часто имеют место вблизи ФП, как следствие сильного взаимодействия между магнитной и другими степенями свободы.

Другие калорические эффекты – эКЭ, БКЭ и ЭКЭ имеют соответствующие функции отклика: $\xi_P = (\partial P / \partial T)_{E, \dots}$, (P – компонента поляризации в направлении приложенного электрического поля E) для эКЭ; $\xi_V = (\partial V / \partial T)_{p, \dots}$ (V – объём и p – давление) для БКЭ; и $\xi_\varepsilon = (\partial \varepsilon / \partial T)_{\sigma, \dots}$ (σ – одноосное механическое напряжение и ε – соответствующая деформация) в случае ЭКЭ. Отметим, что БКЭ является основой для традиционной технологии пароконпрессорного охлаждения. Также сообщалось о большом ЭКЭ, вызванном приложением одноосного напряжения, во многих интерметаллических и редкоземельных соединениях вблизи чисто структурных [31] и магнитоструктурных [35, 36] ФП. В целом гигантские калорические эффекты ожидаются вблизи ФП, где наблюдаются большие значения функции отклика ξ_i .

1.2.1. Магнитокалорический эффект вблизи фазовых переходов 2-го рода

Л.Д. Ландау в 1937 г. предложил общую трактовку всех ФП 2-го рода как точек изменения симметрии: выше точки перехода система обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода [37]. Сама симметрия в точке перехода изменяется скачком, однако величина, характеризующая асимметрию, которая получила название параметра порядка, может изменяться непрерывно. К.П. Белов первым применил теорию Ландау к магнитному ФП 2-го рода – точке Кюри T_C [6]. В магнитных системах параметром порядка является намагниченность для одного домена в изотропном ферромагнетике. Поскольку вблизи T_C намагниченность мала, свободная энергия Ландау может быть разложена по степеням параметра порядка, а при учете обменного взаимодействия разложение будет содержать лишь члены четных степеней [7, 39]. В магнитном поле (при постоянном давлении, объеме и количестве частиц) это разложение принимает вид

$$F = -M_0 H m + \frac{\alpha m^2}{2} + \frac{\beta m^4}{4} + \dots \quad (1.9)$$

где $m = M / M_0$ - нормированный вектор намагниченности, M_0 - намагниченность насыщения, α и β – обменные константы. В окрестности точки Кюри коэффициент α обращается в нуль, и поэтому может быть представлен как

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_C) \quad (1.10)$$

Значения коэффициента $\alpha_0 > 0$ выше T_C , и $\alpha_0 < 0$ ниже T_C . Вблизи T_C коэффициент β слабо зависит от температуры. Из условия минимума потенциала ($\partial F / \partial m = 0$) можно, в отсутствие магнитного поля ($H = 0$), получить равновесное значение спонтанной намагниченности m_s :

$$m_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha_0 (T - T_C)}{\beta} \quad (1.11)$$

Минимизация уравнения (1.9) по m дает уравнение, описывающее намагниченность вблизи точки Кюри

$$\alpha m + \beta m^3 = M_0 H \quad (1.12)$$

Можно вычислить производную $(\partial H / \partial T)_M$ и записать её как функцию отклика $\xi_H = (\partial H / \partial T)_M$ для уравнения (1.6), тогда МКЭ вблизи температуры Кюри за счет изменения намагниченности (парапроцесса) пропорционален квадрату намагниченности:

$$\Delta T = K \cdot m^2 \quad (1.13)$$

где $K = \frac{\alpha_0 M_0^2 T}{2C}$ - коэффициент пропорциональности. Таким образом, МКЭ, как и другие явления, сопутствующие изменению намагниченности (магнотрикция, магнитосопротивление), должен подчиняться закону пропорциональности квадрату изменения намагниченности (намагниченности парапроцесса) [6], что было подтверждено еще опытами Вейсса и Форрера [19]. Используя этот результат из (1.12), можно получить уравнение, описывающее полевую зависимость МКЭ вблизи точки Кюри в ферромагнетике:

$$\frac{\alpha}{K^{1/2}} + \frac{\beta}{K^{3/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}} \quad (1.14)$$

В самой точке Кюри $\alpha = 0$, тогда из формулы (1.26) получаем приближенную зависимость ΔT от магнитного поля H :

$$\Delta T \approx \frac{K}{\beta^{2/3}} \cdot H^{2/3} \quad (1.15)$$

В дальнейшем, для проверки выполнимости соотношения (1.15) для МК материалов, показатель степени в зависимости $\Delta T(H)$, мы будем записывать в виде:

$$\varphi = \frac{d \ln(\Delta T)}{d \ln(H)} \quad (1.16)$$

Уравнение (1.14), полученное в этом разделе, является достаточно общим и включает вклады парапроцесса и магнитокристаллической анизотропии. Однако оно обычно используется для описания МКЭ в области парапроцесса, для которой характерно простое соотношение между M и H . Под парапроцессом подразумевается намагниченность в области поля, где процессы смещения доменных стенок и вращения вектора намагниченности завершены, и поле действует против тепловых колебаний и обменных взаимодействий (в антиферромагнитных и ферромагнитных материалах). Вклад в МКЭ от магнитокристаллической анизотропии в представленной работе не обсуждается.

В данном разделе рассматривался МКЭ для обратимого процесса намагничивания. Необратимые магнитотепловые эффекты могут возникать вследствие процессов намагничивания таких как смещение доменных стенок и необратимое вращение намагниченности насыщения, или в области магнитных ФП 1-го рода. Эти эффекты характеризуются гистерезисом в цикле намагничивания. Чистая работа магнитного поля δA , приложенная к магнитному материалу, рассеивается в виде тепла, что приводит к дополнительному повышению температуры материала.

1.2.2. Магнитокалорический эффект вблизи фазовых переходов 1-го рода

Магнитные ФП чаще всего имеют непрерывный характер. В системах, демонстрирующих этот класс непрерывных ФП, большой МКЭ ожидается вблизи точки Кюри, где ξ_i велика. Это, например, случай Gd, который магнитоупорядочен вблизи комнатной температуры и является обычным ферромагнетиком, и кроме того, прототипом материала для магнитного охлаждения при комнатной температуре [40]. Общий непрерывный характер этих ФП связан с инвариантностью по отношению к инверсии намагниченности (вследствие симметрии относительно обращения времени), что заставляет свободную энергию содержать только чётные степени в намагниченности. Тем не менее, это не является достаточным условием, и магнитные ФП 1-го рода возникают, например, вследствие взаимодействия магнитных степеней свободы и вторичного поля [41-43]. Обычно, вторичное поле связано со сдвигами решётки вследствие разного рода взаимодействий магнитных степеней свободы с кристаллической решёткой. Пример такого взаимодействия – это обменный механизм магнитострикции, предложенный Бином и Родбеллом [5]. Этот класс переходов называется магнитоструктурными ФП. Интересно, что эти ФП обычно связаны с большим количеством энтропии и могут вызываться полем. Поэтому, материалы, демонстрирующие ФП этого типа, очень привлекательны для приложений на основе МК свойств.

МКЭ, связанный с непрерывным ФП подробно описан в [44]. С целью изучения МКЭ, связанных с магнитоструктурными ФП 1-го рода (включающими в себя изменения как магнитных, так и структурных свойств), предполагается общий вид зависимости намагниченности вблизи ФП:

$$M(H, T) = M_{ind} + \Delta M(H) \mathcal{F} \left[\frac{T - T_t(H)}{\Delta T(H)} \right] \quad (1.17)$$

Предполагается, что M_{ind} – постоянна (не зависит от температуры и магнитного поля), что подразумевает, что любая зависимость намагниченности от температуры или поля вне области перехода была вычтена. Это означает, что мы не будем учитывать вклад в МКЭ вне области ФП. Изменение намагниченности ΔM определяется как разность намагниченностей низкотемпературной и высокотемпературной фаз. \mathcal{F} – это произвольная непрерывная функция (не обязательно аналитическая), которая изменяется от 0 до 1 в пределах диапазона $\Delta T(H)$. Вообще, ФП 1-го рода имеют гистерезис, и, таким образом, этот диапазон различен для прямого ФП при охлаждении и для обратного ФП при нагреве. T_t – это оценка для соответствующей температуры ФП (часто в экспериментах T_t берётся из оценки точки изгиба на кривой

намагниченности). Для идеального ФП 1-го рода, происходящем при строгом равновесии, нет никакого гистерезиса и $\Delta T \rightarrow 0$. Следовательно

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \mathcal{F} = h(T - T_t), \quad (1.18)$$

где h – это шаг функции Хевисайда (описывающей разрывность в намагниченности). Предположим, что ΔM не зависит от H , тогда из уравнения (1.7) легко получим следующее выражение:

$$\Delta S = \begin{cases} -\frac{\Delta M}{|\omega|} & \text{для } T \in [T_t(0), T_t(H)] \\ 0 & \text{для } T \notin [T_t(0), T_t(H)], \end{cases} \quad (1.19)$$

где $\omega = dT_t/dH$ – эта производная связана с разрывностью намагниченности и энтропии в уравнении Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dT_t}{dH} = -\frac{\Delta M}{\Delta S_t} \quad (1.20)$$

Таким образом, мы заключаем, что в этом случае изменение энтропии, вызванное полем, совпадает с изменением энтропии ΔS_t , связанным с ФП. Отметим, что $T_t(H) - T_t(0) [= \Delta T_t = -(\Delta M/\Delta S_t)H]$ – это сдвиг температуры ФП, вызванный полем H . Интересно, что если $\Delta M > 0$ ($\omega > 0$), то МКЭ прямой, а если $\Delta M < 0$ ($\omega < 0$) – то обратный. Последнее может возникнуть, например, когда намагниченность низкотемпературной фазы ниже, чем намагниченность высокотемпературной (рис. 1.2).

В этом идеальном случае, вызванное полем адиабатическое изменение температуры определяется из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Максимальное изменение температуры может быть записано как $\Delta T_{\max} \approx T\Delta S_t/C$. Это выражение, применимое для высоких температур (когда относительные температурные изменения достаточно малы) подразумевает, что теплоёмкость не зависит от магнитного поля [45].

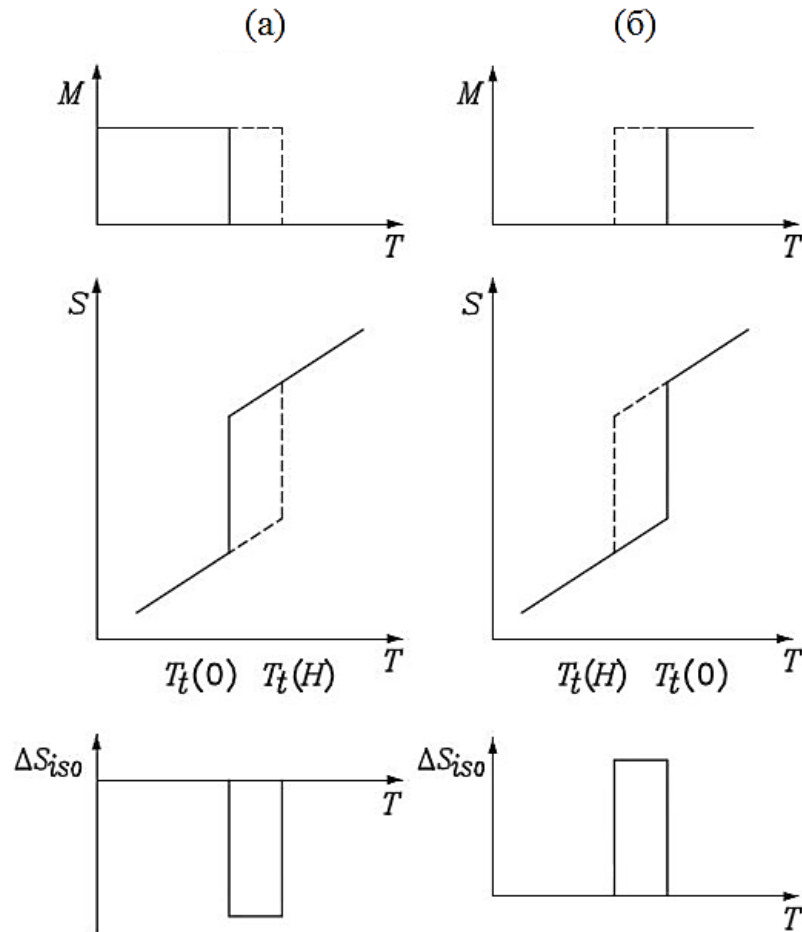


Рис. 1.2. Схематическое изображение намагниченности, энтропии и изменения энтропии, вызванного магнитным полем вблизи метамагнитного ФП 1-го рода. На графиках $M(T)$ и $S(T)$, непрерывные линии показывают зависимость при отсутствии поля, в то время как штриховые линии – в поле H . Наклон кривой $S(T)$ – это отношение C/T (C предполагается независимым от H). (а) Поле сдвигает ФП к более высокой температуре, что соответствует $\Delta M > 0$. В этом случае МКЭ – прямой. (б) Поле сдвигает ФП к более низкой температуре, в этом случае $\Delta M < 0$, и МКЭ обратный.

В реальных материалах магнитоструктурные ФП обычно простираются в определенном диапазоне температур. Есть несколько факторов, которые могут объяснить этот факт, в частности, существование градиентов состава, дефектов, и т.д. В случае ФП, которые сопровождаются деформацией, температурное размытие ФП – по существу, следствие того факта, что упругая деформация вызвана несоответствием кристаллических решеток конечной и исходной фаз. Когда упругая энергия уравнивает (или даже превосходит) движущую силу ФП, заключающуюся в разности свободных химических энергий обеих фаз, возможно термоупругое равновесие [46]. В этом случае ФП может проходить только по оптимальному термодинамическому пути, в течение которого достигается практически полная релаксация упругой деформации, вызванной превращением. При охлаждении из области высокотемпературной фазы ФП начинается при определенной температуре, и система нуждается в непрерывном охлаждении для увеличения доли новой превращенной фазы, при этом тепловые колебания играют второстепенную роль [47]. Точные наблюдения показывают, что такие ФП

проходят через ряд дискретных скачков, соединяющих метастабильные состояния, в которых удовлетворяются условия термоупругого равновесия [48]. Как правило, эти скачки происходят в интервалах времени намного меньших, чем время существенного изменения движущей силы. Таким образом, система проводит подавляющее большинство времени в состоянии термоупругого равновесия.

В общем случае ФП, происходящих в температурном интервале, удобно ввести среднее значение вызванного полем изменения энтропии для каждого (максимального) приложенного поля H как

$$\langle \Delta S(H) \rangle = \frac{1}{|\overline{\Delta T(H)}|} \int_{\overline{\Delta T}} \Delta S(T, H) dT, \quad (1.21)$$

где $|\overline{\Delta T(H)}|$ – эффективный температурный диапазон, учитывающий сдвиг ФП, вызванный магнитным полем. Тогда можно получить следующее выражение:

$$\langle \Delta S(H) \rangle = -\frac{1}{|\overline{\Delta T(H)}|} \int_0^H \Delta M(H) dH. \quad (1.22)$$

Это выражение показывает, что вблизи магнитоструктурного перехода МКЭ зависит, по большому счету, от характера изменения намагниченности при ФП (в идеальном случае $\langle \Delta S(H) \rangle = \Delta S_t$). Интересно отметить, что интегрирование уравнения Клапейрона-Клаузиуса (1.20), при предположении, что ΔS_t не зависит от приложенного поля H , приводит к

$$\Delta T_t(H) = \frac{1}{|\Delta S_t|} \int_0^H \Delta M(H) dH \quad (1.23)$$

что, при сравнении с уравнением (1.22), показывает, что даже для неидеальных ФП 1-го рода можно ожидать, что характер среднего изменения энтропии, вызванного полем, и соответствующее изменение температуры ФП будут следовать сопоставимой качественной зависимости как функции приложенного поля.

1.2.3. Неравновесные эффекты вблизи фазовых переходов 1-го рода

В предыдущих разделах МКЭ рассматривался в рамках равновесной термодинамики. ФП 1-го рода обычно происходят с гистерезисом, который является характерным признаком неравновесных эффектов. Для большинства магнитоструктурных ФП отклонения от равновесия малы [49], однако необходимо проанализировать следствия того факта, что эти ФП происходят не в строгом равновесии. Для этого запишем неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (1.24)$$

где Q – удельная теплота, участвующая в данном процессе. Отметим, что равенство достигается в равновесии. Вводя обратимые и необратимые вклады энтропии, неравенство (1.24) может быть выражено как

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i \quad (1.25)$$

где $\delta S_i \geq 0$ – член, ответственный за производство дополнительной энтропии. Подставляя дифференциальное изменение энтропии dS из (1.3) в выражение (1.25), можно получить следующие неравенства, выполняющиеся при изотермическом изменении энтропии и адиабатическом изменении температуры, которые вызваны изменением внешнего магнитного поля от 0 до H

$$\Delta S(0 \rightarrow H) \geq \int_0^H \frac{\delta Q}{T} \quad (1.26)$$

и

$$\Delta T^{\text{irr}}(0 \rightarrow H) \geq \Delta T(0 \rightarrow H) \quad (1.27)$$

Из уравнения (1.27) видно, что эффективность охлаждения при адиабатическом размагничивании ($\xi < 0$), как и ожидалось, уменьшается из-за неравновесных эффектов.

В случае магнитоструктурного ФП энергия диссипации может быть оценена как $E_{\text{diss}} = TS_i = (H - H_0) \cdot \Delta M$, где H_0 – равновесное магнитное поле ФП при температуре T , а H – фактическое поле ФП при этой температуре, ΔM – изменение намагниченности. Несложно показать, что, когда диссипация рассматривается в вышеупомянутых рамках, уравнение Клапейрона-Клаузиуса принимает следующий вид:

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} + \frac{1}{\Delta M} \frac{dE_{\text{diss}}}{dT}, \quad (1.28)$$

в котором предполагается, что ΔM – постоянно. Заметим, что E_{diss} обычно слабо зависит от температуры, и, таким образом, последнее слагаемое в уравнении (1.28) является малым, что показывает, что уравнение Клапейрона-Клаузиуса является хорошей аппроксимацией.

Кроме того, в ряде случаев вблизи магнитоупругих ФП наблюдается специфическое неравновесное, надтепловое фазово-переходное излучение, природа которого до конца не установлена [50, 51].

1.2.4. Феноменологический анализ температурного гистерезиса

Любой ФП в кристалле сопровождается появлением в точке ФП целого набора физических величин, отсутствующих в исходной фазе. Эти величины можно разделить на две основные группы: на микроскопические и макроскопические параметры. Примерами микроскопических параметров могут служить атомные смещения или атомные спины, возникающие в точке ФП, а также изменения вероятности нахождения атома данного сорта в данном узле. Кроме перечисленных параметров, целый ряд важных физических свойств кристалла описывается макроскопическими переменными, к которым относятся компоненты вектора поляризации или намагниченности кристалла, компоненты тензора деформации и тд. Измерение этих величин составляет основу различных экспериментальных методик исследования ФП в кристаллах. Последнее обстоятельство и определяет всю важность изучения поведения макроскопических переменных в окрестности ФП. Помимо этих традиционных характеристик, широко обсуждаются и исследуются экспериментально макроскопические свойства, описываемые тензорами высших рангов. Например, пьезомагнитные и пьезоэлектрические свойства описываются компонентами тензора третьего ранга, упругие постоянные, а также электро- и магнитоупругие постоянные описываются компонентами тензора четвертого ранга, квадратичный пьезоэлектрический эффект, влияние электрического поля на упругие константы, квадратичные коэффициенты упругости и тд. описываются компонентами тензора пятого ранга [52].

Свободную энергию Ландау кубического ферромагнетика с учётом магнитоупругой связи можно записать в следующем виде [53, 54]:

$$F = \frac{ae^2}{2} + \frac{be^3}{3} + \frac{ce^4}{4} + \frac{\alpha m^2}{2} + \frac{\beta m^4}{4} + \frac{E_0 e m^2}{2} + \frac{B_0 e^2 m^2}{2} - M_0 H m, \quad (1.29)$$

где $e = (2e_{zz} - e_{yy} - e_{xx})/\sqrt{6}$ – тетрагональная деформация, представляющая линейные комбинации компонентов тензора деформации, a , b , c – линейные комбинации модулей упругости второго, третьего и четвертого порядка соответственно:

$$a = c_{11} - c_{12}, \quad b = (c_{111} - 3c_{112} + 2c_{123})/6\sqrt{6}, \quad c = (c_{1111} + 6c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123})/48,$$

E_0 и B_0 – анизотропная и объёмная магнитоупругие постоянные. Вблизи структурной

(мартенситной) температуры ФП T_m модуль упругости a стремится к нулю и, как следствие, вблизи точки перехода ($T \rightarrow T_m$) его можно записать как $a = a_0(T - T_m)$, аналогично обменной константе a вблизи T_C (1.10). Численная минимизация свободной энергии (1.29) с параметрами порядка e и t дает два структурных состояния: квази-кубическую фазу со слабыми искажениями e и тетрагональную фазу с сильными искажениями e . Подробное описание деталей минимизации см. в [53, 54], где производился численный расчет магнитных фазовых $H-T$ диаграмм сплавов Гейслера семейства Ni_2MnGa , для чего значения параметров свободной энергии взяты из [55-57].

Фазовая диаграмма сплава Гейслера $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ в координатах $H-T$, полученная в результате численных расчетов в [54], представлена на рис. 1.3. Область сосуществования квази-кубической и тетрагональной фаз находится внутри области ABC в данной области проходит ФП 1-го рода. Этот ФП имеет трикритическую точку, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линии ФП 2-го рода [58, 59]: $(T_{кр}, H_{кр})$. Безгистерезисное поведение, соответствующее ФП 2-го рода, реализуется для мартенситного превращения выше трикритической точки на кривой DB . На диаграмме (рис. 1.3) видно, что гистерезис структурного ФП исчезает во внешнем критическом магнитном поле $H_{кр} = 250$ кЭ при критической температуре $T_{кр} = 362,5$ К.

Прямым экспериментальным методом схожее поведение (трикритическая точка), было обнаружено в манганите $Sm_{0,55}Sr_{0,45}MnO_3$ в магнитном поле 40 кЭ [60]. В данной работе измерялась зависимость теплоёмкости материала от температуры в области ФП 1-го рода в полях до 150 кЭ, и по полученным данным была построена магнитная фазовая $H-T$ диаграмма.

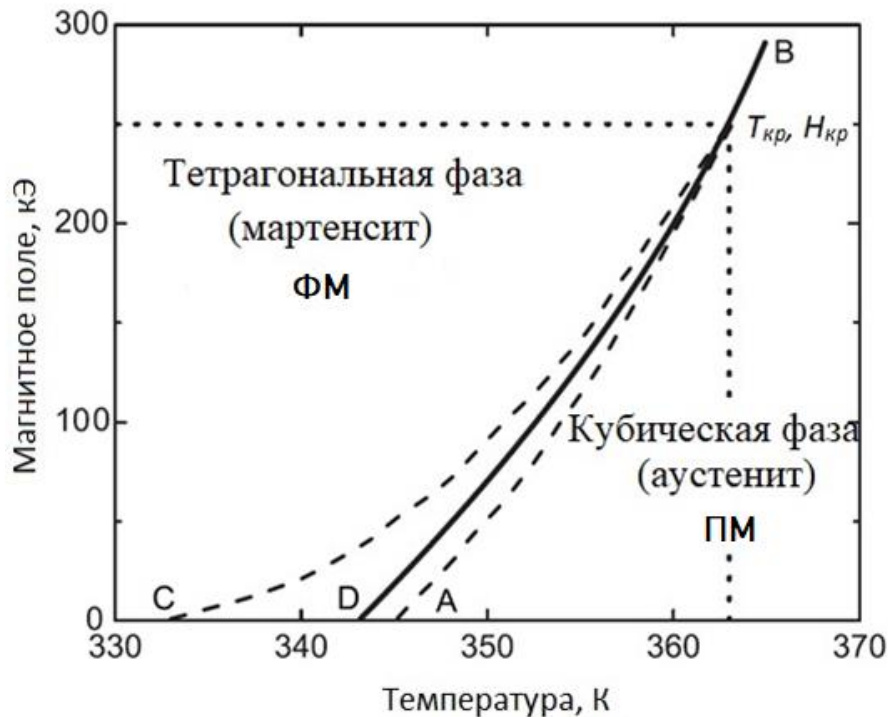


Рис. 1.3. Магнитная фазовая $H-T$ диаграмма сплава Гейслера $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$, полученная в [54] в результате численных расчетов по теории Ландау.

1.3. Экспериментальное исследование магнитокалорического эффекта

Если калорический материал при какой-то заданной начальной температуре испытывает изменение внешнего поля, то можно определить адиабатическое изменение температуры ΔT , изотермическое изменение энтропии ΔS и изотермическое изменение количества тепла ΔQ . Прямые измерения более целесообразны, однако они более трудоёмки, так что использование косвенных и полупрямых методов – это обычная практика. В идеале, как ΔT , так и ΔQ вблизи ФП (в окрестности которых калорические эффекты достигают максимума) должны измеряться независимо, поскольку их взаимное преобразование через $\Delta Q \approx -C \cdot \Delta T$ выполняется только при допущении, что удельная теплоемкость C не зависит от температуры и поля. Энтропия S не может быть измерена в прямом эксперименте, но обычно сообщается о ΔS вместо ΔQ .

Прямые измерения изменения температуры могут быть выполнены с использованием контактной или бесконтактной термометрии, с пространственным разрешением или без. Прямые измерения тепла редки, и только некоторые существующие калориметры дают возможность приложения различных магнитных и электрических полей или полей упругих напряжений. Значения ΔT и ΔQ , которые напрямую измерены при нагревании и охлаждении могут быть занижены вследствие утечек тепла между образцом и окружающей средой, особенно в случае материалов с БКЭ, окруженных сжатой средой. В калориметрии измеренное тепло не соответствует ΔQ , если внешнее поле меняется слишком быстро для того, чтобы поддерживать изотермические условия. Также ошибки возникают, если датчик точно не откалиброван на характерное время измерения, или если датчик имеет плохой тепловой контакт с образцом. Если есть вихревые токи нагрева (МК материалы), Джоулев нагрев (материалы с ЭК) или нагрев трением (механокалорические материалы), то значения ΔT и ΔQ , полученные при охлаждении будут, как правило, более точны, чем значения, полученные при нагреве.

Прямые измерения МКЭ в адиабатических условиях считаются трудоёмкими [61, 62] из-за целого ряда причин. Во-первых, необходимо использование достаточно больших образцов, чтобы избежать влияния используемого термодатчика, во-вторых, необходимо учитывать нежелательное влияние внешнего магнитного поля на термодатчики, в-третьих потому, что адиабатичность измерений должна обеспечиваться надлежащей изоляцией образца от окружающей среды, и, в-четвёртых, большие изменения внешнего магнитного поля ($\Delta H > 10$ кЭ) должны происходить быстрее характерного времени, за которое может произойти утечка тепла. Негативное влияние термодатчиков на ΔT -эффект устраняется использованием бесконтактных методов измерения температуры: «мираж» эффект [63-64, A13], или ИК-термография [65-67]. Адиабатичность экспериментов легко сохранить в сильных импульсных магнитных полях, причём одновременно в эксперименте может быть измерена и намагниченность M [A10, A20], что позволяет точно контролировать быстроизменяющееся термодинамическое состояние образца.

1.3.1. Косвенное определение магнитокалорического эффекта

Определение вызванного полем изотермического ΔS обычно основывается на уравнении (1.7), однако это косвенное определение, полагающееся на измерение $M(H)$ в достаточно узких температурных интервалах. Когда изменение энтропии ΔS соответствует изменению поля $0 \rightarrow H$, и для всех изотерм начальное состояние при $H = 0$ является размагниченным состоянием [68], тогда изменение энтропии записывается как

$$\Delta S[0 \rightarrow H; T(k)] = \frac{1}{\Delta T_k} \left[\int_0^H M(T_{k+1}) dH - \int_0^H M(T_k) dH \right] \quad (1.29)$$

где $T(k) = (T_{k+1} + T_k)/2$, $\Delta T_k = T_{k+1} - T_k$ и интегралы подсчитаны численно. При использовании предыдущего выражения для вычисления, вызванного полем ΔS вблизи магнитоструктурного ФП, полученный результат содержит вклады от возможных зависимостей поля и температуры от намагниченности вне ФП. При достаточно больших полях этот вклад может привести к изменению энтропии, большему, чем изменение энтропии при ФП. При надлежащей оценке и вычете этого вклада из полного ΔS было показано, что для полей, достаточно больших, чтобы завершить ФП, остаточный вклад соответствует изменению энтропии при ФП, полученному, например, из уравнения Клапейрона-Клаузиуса [69].

Адиабатическое изменение температуры ΔT оценивается как разность между температурами образца, полученными до и после приложения поля (см., например, [70]). Такое изменение температуры также может быть вычислено из кривых намагниченности, используя уравнение (1.8). В этом случае, необходимы также измерения теплоемкости C . Если теплоемкость мало зависит от магнитного поля и изменения температуры малы, то $\Delta T(0 \rightarrow H)$ может быть оценено с хорошим приближением как

$$\Delta T(0 \rightarrow H) = -\frac{T}{C} \Delta S(0 \rightarrow H) \quad (1.30)$$

Согласно уравнению (1.27), несоответствия между прямыми и косвенными определениями $\Delta T(0 \rightarrow H)$ должны быть связаны с неравновесными эффектами. Количественная оценка диссипативных эффектов на МК свойства вблизи непрерывных переходов и ФП 1-го рода, основанная на сравнении прямых и косвенных измерений адиабатических изменений температуры, даёт хорошие результаты [71]. Другой интересный метод основан на сравнении ряда изотермических кривых и адиабатической кривой намагниченности. Адиабатичность достигается приложением достаточно короткого импульса магнитного поля. Точки пересечения адиабаты с набором изотерм определяют поля, в которых изучаемый образец находится при данной температуре, поэтому адиабатическое изменение температуры ΔT может быть получено для каждого магнитного поля [72].

Для большинства материалов с гигантским МКЭ, прямые и полупрямые измерения ΔT хорошо согласуются между собой (например, в [29]), а косвенные измерения могут быть согласованы с прямыми, если допустить, что C постоянна, или при значительном тепловом гистерезисе [73]. Прямые [74] и полупрямые [71] измерения ΔQ редки, но они, как правило, согласуются с косвенными МК измерениями, полученными через $\Delta Q = T \cdot \Delta S$.

1.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия в магнитном поле

Индукцированное полем изменение энтропии также может быть получено из измерений теплоемкости при выбранных значениях магнитного поля (см. [68, 75]), из которых энтропия может быть вычислена как

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT \quad (1.31)$$

Тогда изменение энтропии ΔS при температуре T , связанное с изменением поля $0 \rightarrow H$, может быть оценено как

$$\Delta S(0 \rightarrow H; T) = S(T, H) - S(T, 0) \quad (1.32)$$

Измерение потока теплоты методом дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет напрямую определить $\Delta S(0 \rightarrow H)$ [76-89]. Такие калориметры хорошо приспособлены для изучения МКЭ, связанного с магнитоструктурными ФП 1-го рода. В этом случае калориметрические пики (тепловая мощность $\Delta Q'$ от времени) могут быть получены при изменении магнитного поля и удержании постоянной температуры. Интегрирование калориметрического сигнала даст $\Delta Q(0 \rightarrow H) / T$, которое, может отличаться от $\Delta S(0 \rightarrow H)$, если изучаемый процесс происходит неравновесно. Когда же диссипативные эффекты слабы, то $\Delta S = \Delta Q/T$ даёт хорошую оценку для изменения энтропии, индуцированного полем (см., например, [74]).

1.3.3. Магнитокалорический эффект в импульсном магнитном поле

Использование импульсных магнитных полей для исследования свойств функциональных твердотельных магнитных материалов не является новшеством [40, 72, 90, 91], однако, начиная с 2010 года в мировой литературе появился целый ряд работ по прямым измерениям МКЭ в сильных импульсных магнитных полях до 600 кЭ с длительностью импульса порядка 10^{-3} - 10^{-2} сек [92-101]. К сожалению, во всем мире прогресс в этих исследованиях затруднен из-за отсутствия стандартных методов измерения температуры на таких коротких временных интервалах и в условиях сильных электромагнитных помех. Для измерения температуры образцов в импульсных магнитных полях экспериментаторы используют различные типы датчиков температуры: чипы Cernox и термометры из RuO_2 [92], терморезисторы из золотой

плёнки [93-96], термопары с толщиной проводов 25 мкм [97-101]. Недостатком всех перечисленных контактных термодатчиков является воздействие электромагнитных помех на их показания, которое пропорционально производной магнитного поля по времени, и учитывается только при обработке результатов эксперимента. Ещё одним недостатком перечисленных методов измерения температуры, несмотря на микронные размеры термодатчиков, является длительное (для импульсных измерений) время отклика порядка 0,1 мс, при этом, только самые лучшие из известных термопар достигают времени отклика порядка 1 мкс [102]. Описанных трудностей можно избежать при использовании бесконтактных методов измерения температуры, например, таких как в работах [63-67], однако их использование затруднено в установках сильных импульсных магнитных полей, и они применялись только в квазистационарных полях до 20 кЭ. Примеры удачного применения бесконтактного метода измерения ΔT -эффекта в сильных импульсных магнитных полях до 130 кЭ описаны в представленной работе и опубликованы в [A8, A10, A18, A20].

В работах [103, 104] были предприняты попытки косвенного определения МКЭ по измерениям намагниченности $M(H)$ образцов в сильных импульсных магнитных полях, при этом прямые измерения ΔT не проводились, в других известных работах такие данные были получены в разных экспериментах [92-101]. Одновременные измерения намагниченности $M(H)$ и $\Delta T(H)$ в сильных импульсных магнитных полях проводились автором представленной диссертационной работы и опубликованы в [A10, A20],

1.3.4. Оценка влияния вихревых токов

Когда образец проводящего материала цилиндрической формы с диаметром d подвергается воздействию переменного магнитного поля с частотой f и максимальной индукцией B_m , согласно закону Фарадея, создается электрическое поле, которое создает круговые вихревые токи (токи Фуко). При полном проникновении магнитного потока мощность, рассеиваемая этими токами, равна интегралу от величины ΩJ^2 (J - плотность тока, Ω - удельное электросопротивление материала), взятому по объёму материала, и выражается как [105, 106]:

$$P_e = \frac{\pi^2 \cdot d^2 \cdot B_m^2 \cdot f^2}{16\Omega} \quad (1.33)$$

Полученная в формуле (1.33) величина P_e имеет размерность [Вт/м³], тогда при известной скорости изменения индукции внешнего магнитного поля dB/dt удельная теплота (в Дж/кг), рассеиваемая вихревыми токами, может быть оценена как

$$\Delta Q_e \sim \frac{\pi^2 \cdot d^2 \cdot B_m}{16\Omega\rho} \left(\frac{dB}{dt} \right), \quad (1.34)$$

где ρ – плотность материала. Принимая для оценки $dB/dt = 1$ Тл/мс, $B_m = 10$ Тл для образца в виде диска с $d = 5$ мм из чистого Gd с $\rho = 7900$ кг/м³, $\Omega = 130 \times 10^{-8}$ Ом·м при 298 К [107], получим

удельную теплоту на уровне $\Delta Q_e = 15$ Дж/кг, что с учётом удельной теплоёмкости материала $C = 270$ Дж/(кг·К) при 298 К [40] разогреет образец на $\Delta T_e = 0,05$ К. Эта величина мала по сравнению с МКЭ в Gd в соответствующем поле ($\Delta T \sim 15$ К), однако за цикл включения/выключения магнитного поля разогрев образца составит 0,1 К, что может быть зарегистрировано с помощью современных бесконтактных методов измерения температуры.

1.3.5. Магнитное охлаждение при комнатной температуре

Не секрет, что работа большинства современных тепловых машин основана на прямых термодинамических циклах (Дизеля, Отто, Миллера и др.) [108], теоретическим пределом по эффективности для которых является прямой цикл Карно, описанный Сади Карно в начале XIX века [109]. Согласно первому закону термодинамики, механическая работа в этих циклах производится путём передачи тепла от горячего резервуара к холодному, а коэффициент эффективности процесса (COP) при этом не может превышать COP идеальной тепловой машины Карно, для которой всегда $COP < 1$. Если же тепловая машина работает по обратному циклу Карно, затрачивая работу на передачу тепла от холодного резервуара к горячему, то для неё может быть $COP > 1$ (рис.1.4). Мощность такой холодильной машины (или теплового насоса) зависит от количества циклов, произведённых в единицу времени, и от количества теплоты, переданного за цикл, а эффективность главным образом определяется количеством необратимой работы, производимой в течение цикла.

В случае организации циклического процесса намагничивания/размагничивания магнитного материала с МКЭ, используемого в качестве рабочего тела в устройстве, можно добиться последовательного снижения температуры холодного резервуара [110]. Магнитное рабочее тело служит аналогом хладагентов, используемых в традиционных парогазовых холодильных устройствах, а процесс намагничивания/размагничивания - аналогом циклов сжатия/расширения (рис. 1.5). COP охлаждения магнитной холодильной машины рассчитывается как отношение количества тепла, отведенного от холодного резервуара за один термодинамический цикл ΔQ_2 , к величине работы δA , совершенной магнитным полем над магнетиком за цикл (рис. 1.4):

$$COP = \frac{\Delta Q_2}{\delta A}, \quad (1.35)$$

Работа магнитного поля за цикл определяется через величину внешнего магнитного поля H и намагниченность M магнетика как [105]:

$$\delta A = \oint H dM. \quad (1.36)$$

Для достижения максимальной эффективности холодильной системы необходимо, чтобы COP стремился к значениям идеального цикла охлаждения, т.е. к COP идеального обратного цикла Карно, который вычисляется по формуле:

$$COP_i = \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \quad (1.37)$$

где T_1 , T_2 – рабочие температуры горячего и холодного резервуаров соответственно. Соотношением двух коэффициентов эффективности определяется значение фактора идеальности термодинамического цикла:

$$\eta = \frac{COP}{COP_i} \cdot 100\%. \quad (1.38)$$

В магнитных холодильных установках используются регенеративные термодинамические циклы Брайтона, Эрикссона, а также специальный активный магнитный регенеративный (АМР) цикл [113, 114]. Методы магнитного охлаждения, включающие в себя тепловую регенерацию и циклические изменения магнитного поля, были предложены еще в 60-х годах прошлого столетия. Дж. Браун из НАСА в 1976 году продемонстрировал магнитный холодильник на основе АМР цикла, действующий вблизи комнатной температуры с рабочим диапазоном температур в 50 К [24]. Однако мощность и эффективность этого холодильника были низкими, поскольку температурный градиент необходимо было поддерживать путем перемешивания теплоотводящей жидкости, а время, необходимое для зарядки и разрядки магнита, было слишком большим.



Рис. 1.4 Принцип действия холодильной машины – обратный цикл Карно. За термодинамический цикл над рабочим телом совершается работа δA , при этом количество теплоты ΔQ_2 поступает от холодного резервуара к рабочему телу, а количество теплоты ΔQ_1 передается от рабочего тела к горячему резервуару.

Один из наиболее успешных прототипов бытовых холодильников с рабочим телом из МК материала, а что самое важное – с известными термодинамическими характеристиками, представлен в 2016 году в работе [115]. В роторном магнитном холодильнике с постоянными магнитами в конфигурации Хальбаха достигается максимальное магнитное поле 12,5 кЭ (среднее

– 11 кЭ). В системе используется 8 радиально расположенных регенераторов для АМР цикла, которые заполнены частицами Gd сферической формы с общей массой 1,20 кг. Деминерализованная вода используется в качестве регенерирующей жидкости. Распределением жидкости управляет поворотный клапан, расположенный внутри магнитной системы, в то время как циркуляция жидкости достигается с помощью обычного пластинчато-роторного насоса. Испытания при отсутствии тепловой нагрузки при температуре 296 К показали максимальный рабочий диапазон охлаждения 11,9 К (при $f = 0,93$ Гц), а при тепловой нагрузке в 200 Вт максимальный $COP = 2,5$ (при $f = 0,38$ Гц).

Можно констатировать, что современные прототипы МК холодильных машин [114-115] не сильно превосходят своего прародителя [24] по мощности и эффективности, потому что используемые МК материалы должны обладать целым рядом различных физических свойств, чтобы эта новая технология стала коммерческой. Одной из ключевых проблем с точки зрения материаловедения является недостаточная механическая прочность МК материалов, которые используются в пористых/сотовых регенераторах, обеспечивающих быстрый теплообмен. Решение проблем прочности МК материалов, ускорит развитие не только магнитного охлаждения, но и других областей применения МК материалов, таких как термомагнитные двигатели и производство электроэнергии [116]. Опубликовано большое количество обзорных статей, рассматривающих вопросы как теоретического описания МКЭ, так и физических свойств известных МК материалов перспективных для магнитного охлаждения [9, 10, 116-119].

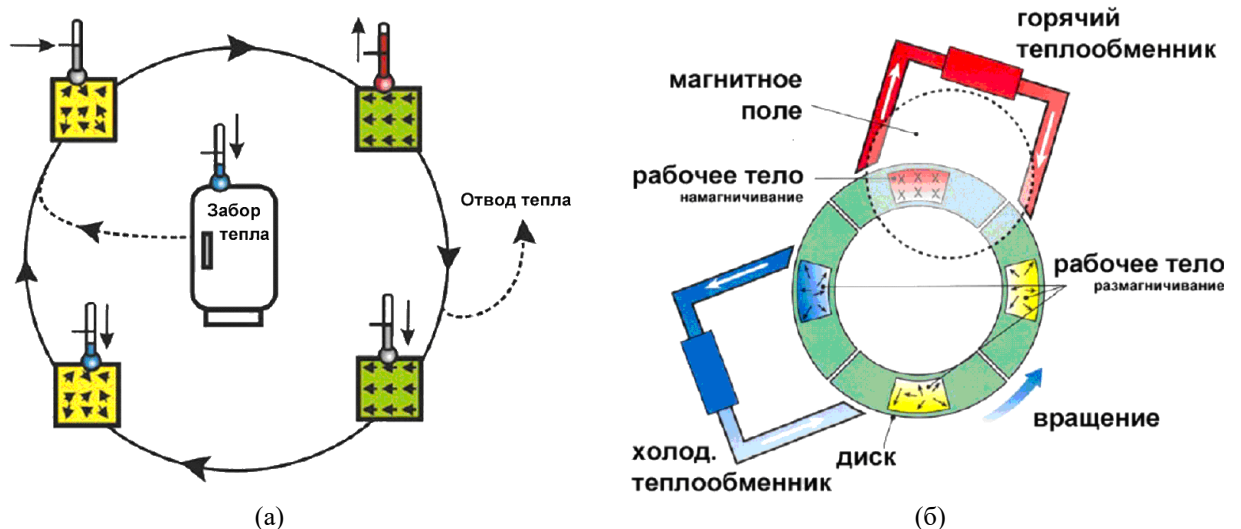


Рис.1.5. Схематические изображения процесса магнитного охлаждения из работ (а) [111] и (б) [112].

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

2.1. Магнитокалорические материалы

МК материалы демонстрируют обратимые тепловые изменения в ответ на изменение внешнего магнитного поля ΔH . МКЭ, как правило, вызывается изменением величины магнитного поля ΔH , но также и вращающиеся поля могут вызывать МКЭ из-за спин-переориентационных магнитоструктурных ФП [120]. В некоторых веществах, например, в металлическом Gd при ФП 2-го рода [40], а также в соединениях Gd-Ge-Si [29], сплавах системы Ni₂MnGa [34] и др. с магнитоструктурными ФП 1-го рода при включении магнитного поля их температура растёт ($\Delta T > 0$) в адиабатических условиях, и тепло уходит из материала во внешний резервуар ($\Delta Q < 0$) в изотермических условиях. Такой эффект принято называть *прямым* МКЭ. Иная ситуация имеет место, например, в сплавах FeRh [26], Ni-Mn-In [87] и др., в которых наблюдается метамагнитный ФП 1-го рода, и при включении магнитного поля $\Delta T < 0$ и $\Delta Q > 0$ – это *обратный* МКЭ. Таким образом, материалы, демонстрирующие МКЭ при ФП (рис 2.1), по свойствам можно разделить на три основных типа:

- **Обычные МК материалы** демонстрируют $\Delta T > 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta Q < 0$, когда величина магнитного поля увеличивается. Это наблюдается при ФП между высокотемпературным состоянием, в котором параметр порядка (намагниченность) мал или равен нулю в нулевом поле, и низкотемпературным состоянием, в котором параметр порядка в нулевом поле велик (рис. 2.1а).

- **Материалы с гигантским МКЭ**, в которых магнитный ФП сливается со структурным, а разность энтропий решетки в высокотемпературном и низкотемпературном состояниях даёт дополнительный вклад в МКЭ. Если этот вклад отрицателен ($\Delta S_{lat} < 0$) и совпадает по знаку с магнитным вкладом, то говорят о гигантском прямом МКЭ (рис. 2.1б).

- **Материалы с гигантским обратным МКЭ** демонстрируют $\Delta T < 0$, $\Delta S > 0$ и $\Delta Q > 0$, когда величина магнитного поля увеличивается. Это наблюдается при ФП между низкотемпературным состоянием, в котором параметр порядка мал или равен нулю при $H = 0$, и высокотемпературным состоянием, в котором параметр порядка в нулевом поле велик, при этом решеточный вклад положителен ($\Delta S_{lat} > 0$) и совпадает по знаку с магнитным вкладом (рис. 2.1в).

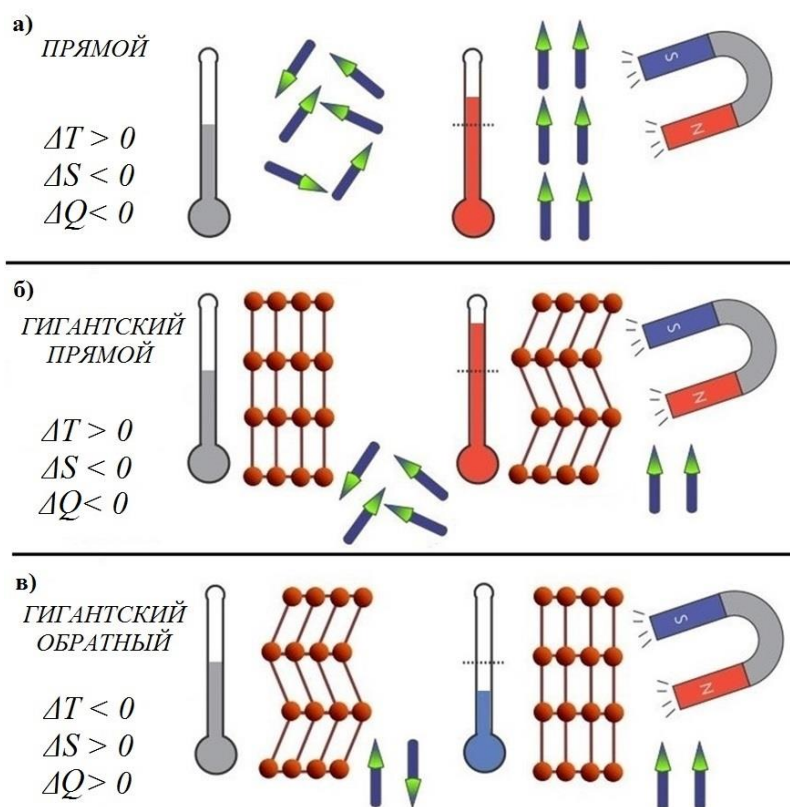


Рис. 2.1. Три основных типа МКЭ: а) прямой; б) гигантский прямой; в) гигантский обратный.

2.1.1. Чистый Gd

Гадолиний – единственный редкоземельный материал, который имеет магнитное упорядочение вблизи комнатной температуры, поэтому часто считается простым гейзенберговским (т.е. классическим) ферромагнетиком. Превращение ПМ-ФМ в Gd является ФП 2-го рода. Магнитный момент Gd достаточно велик и обусловлен наличием 7-ми непарных $4f$ электронов, которые имеют полный угловой момент $J=L+S=7/2$. Известно, что металлический Gd кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, а его магнитные свойства также широко изучены [121, 122]. Согласно нейтронно-дифракционным исследованиям Gd имеет ФМ упорядочение ниже точки Кюри $T_C \approx 293$ К и остается ферромагнетиком вплоть до температур жидкого гелия [123]. Ось легкого намагничивания совпадает с шестикратной осью симметрии, т.е. направление [0001] в кристаллической решетке, от T_C до температуры спиновой переориентации $T_{SR} \approx 230$ К. Ниже T_{SR} вектор легкого намагничивания отходит от направления [0001], а угол конуса между осью шестикратной симметрии и осью легкого намагничивания изменяется с температурой. Эти наблюдения первоначально использовались для изучения ФП и магнитных взаимодействий, но в 1976 году прототип холодильника [24] на основе Gd вызвал интерес к применению магнитного охлаждения при комнатной температуре. Даже сегодня рабочим материалом в большинстве прототипов магнитных холодильников остается Gd [10, 115], поскольку большая намагниченность ($\sim 7,5 \mu_B$ на атом Gd) дает большой безгистерезисный МКЭ вблизи магнитного ФП 2-го рода в этом коммерчески доступном, но дорогостоящем материале.

Наиболее известной работой по прямому измерению МКЭ в монокристаллическом Gd является [40], в которой значение $\Delta T = 15,4$ К получено в импульсном магнитном поле 75 кЭ. В сравнительно низком магнитном поле в 18 кЭ значения МКЭ в образцах Gd достигают $\Delta T = 5$ К [124], однако результат будет сильно зависеть от кристаллической структуры и химической чистоты образцов. Максимальные значения МКЭ, полученные в Gd при T_0 вблизи T_C в сильных импульсных магнитных полях составляют $\Delta T = 63$ К в поле $H = 550$ кЭ [93, 94] и $\Delta T = 60,5$ К в поле $H = 620$ кЭ [95].

Образцы поликристаллического Gd были предоставлены автору профессором МГУ им. М.В. Ломоносова, доктором физико-математических наук Терёшиной Ириной Семёновной. Температурные зависимости намагниченности Gd измерялись с помощью вибрационного магнитометра VersaLab Quantum Design в интервале температур 250-350 К в магнитных полях от 1 до 30 кЭ с шагом 1 кЭ (рис. 2.2а). МКЭ в предоставленных образцах Gd вблизи ФП в магнитном поле 18 кЭ составил $\Delta T = 4$ К (рис. 2.2б) [A1].

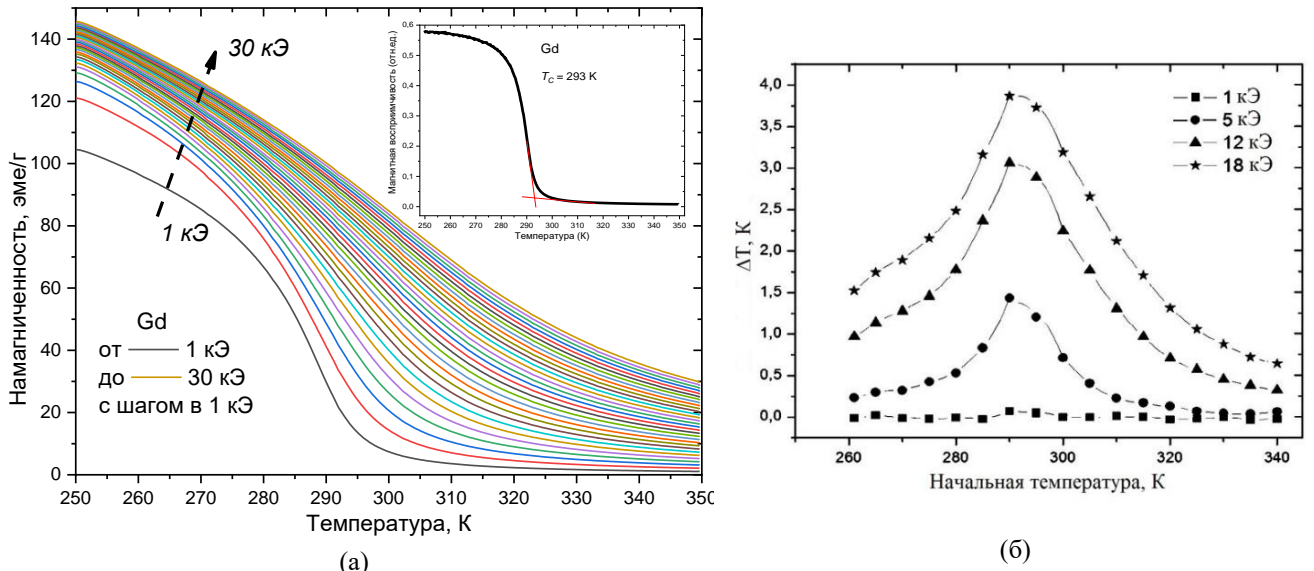


Рис 2.2. (а) Температурные зависимости намагниченности образца Gd в интервале температур 250-350 К в магнитных полях от 1 до 30 кЭ с шагом 1 кЭ. Во врезке - низкополевая магнитная восприимчивость. (б) Температурная зависимость величины ΔT эффекта в Gd в магнитных полях 1-18 кЭ вблизи T_C [A1].

2.1.2. Соединения на основе Mn

Соединения на основе Mn представляют большую группу МК материалов с высоким потенциалом для использования в технологии магнитного охлаждения [114]. Широкий обзор МК свойств соединений на основе Mn был представлен в [125]. В 2001 году был продемонстрирован гигантский МКЭ в соединении MnAs с точкой Кюри $T_C = 313$ К с изменением магнитной энтропии $\Delta S = 40$ Дж/(кг·К) в магнитном поле 20 кЭ [126], что по существу больше, чем в $Gd_5Si_2Ge_2$ [29], однако MnAs обладает гистерезисом из-за ФП 1-го рода. Ширина гистерезиса и точка Кюри в соединении MnAs могут быть скорректированы путем замены определенной доли As на Sb [126, 127].

Магнитоструктурный ФП 1-го рода в MnAs происходит при нагреве из ФМ фазы с гексагональной решёткой типа $B8_1$ (группа симметрии $R6_3/mmc$) в ПМ фазу с ромбической решёткой типа $B31$ (группа симметрии $Rnma$), при этом проявляется гигантская магнитострикция порядка 2% [128-132]. Дальнейшее повышение температуры до 394 К приводит к структурному ФП 2-го рода типа смещения и восстановлению гексагональной симметрии решетки (рис. 2.3). Опубликовано множество работ, посвященных МКЭ в соединении MnAs [131-138]. Эти исследования проводились, как правило, косвенными методами или прямыми методами в относительно низких полях. Величина адиабатического изменения температуры $\Delta T = 12$ К была продемонстрирована прямым методом в магнитном поле 60 кЭ [131], однако использование косвенных методов для определения МКЭ дало значение $\Delta T \sim 13$ К в поле 140 кЭ [132]. Результаты прямых измерений МКЭ в монокристаллическом MnAs в магнитном поле 100 кЭ были представлены в [A12], максимальные полученные значения при этом составили: $\Delta T = 15$ К и $\Delta Q = 9300$ Дж/кг при $T_0 = 311$ К

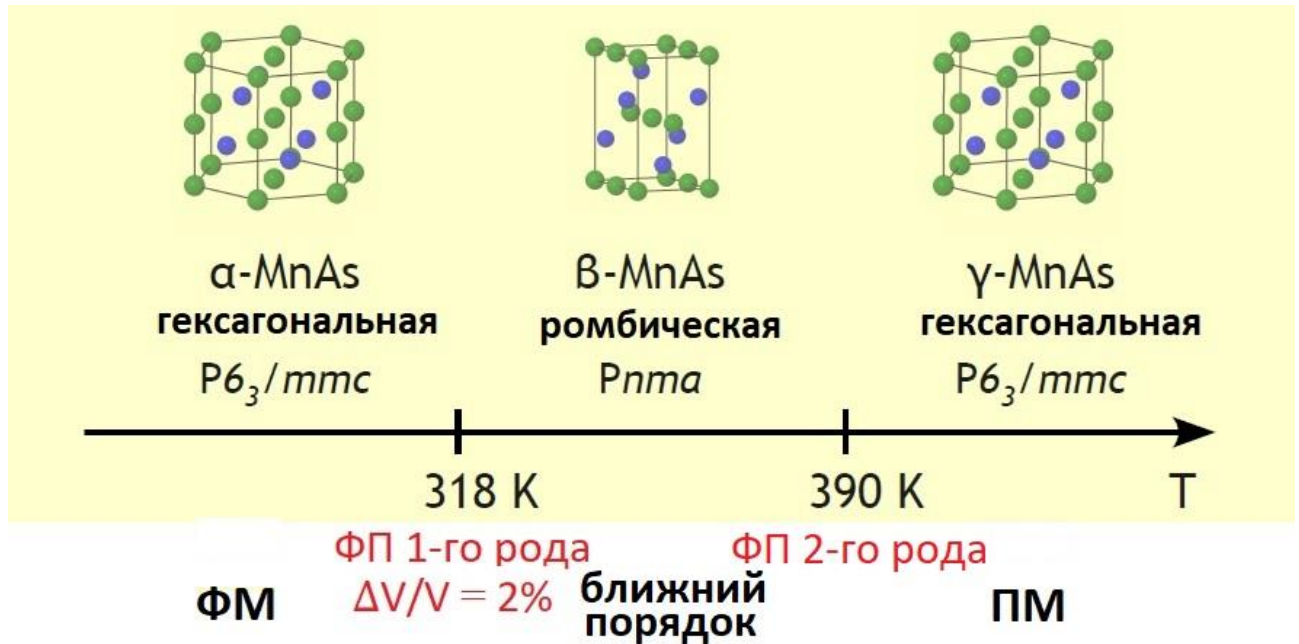


Рис. 2.3. Схематически: изменение симметрии кристаллической решётки и ФП в соединении MnAs в зависимости от температуры.

Монокристаллические образцы MnAs обладают рядом существенных недостатков, которые затрудняют практическое применение данного материала. Монокристаллические образцы MnAs не обладают достаточной механической стабильностью – являются хрупкими, и довольно быстро разрушаются при термоциклировании через ФП или при периодическом воздействии магнитного поля [A12]. Таким образом, использование MnAs в чистом виде для прикладных задач затруднено, поэтому для проведения исследований в сильных импульсных магнитных полях были созданы специальные композитные образцы на основе MnAs.

Образцы композитного материала на основе бинарного соединения MnAs в качестве наполнителя и связующим из клея БФ-2 (КМ на основе MnAs) были предоставлены автору профессором ДонФТИ им. А.А. Галкина доктором физико-математических наук Вальковым Виктором Ивановичем. Композитные образцы создавались следующим образом. Порошки исходных элементов Mn и As высокой чистоты помещались в кварцевую ампулу, которая откачивалась до давления в 1 Па. Ампулу медленно нагревали до 873 К и выдерживали 24 часа при данной температуре, чтобы исходные элементы Mn и As провзаимодействовали, далее температуру ампулы поднимали до 1123 К и выдерживали 48 часов, после чего ампула охлаждалась вместе с печью до комнатной температуры. Заготовка измельчалась в ступке, полученный порошок смешивался с клеем БФ-2, разведенным в этиловом спирте. Далее полученный состав был спрессован в форме (цилиндр диаметром $d = 4,1$ мм и длиной $L = 4,5$ мм) и высушен в муфельной печи при температуре 393 К в течение 2-х часов. В результате получился композитный образец цилиндрической формы массой 310 мг. Плотность полученного композитного образца составила $\rho = 5,22$ г/см³. По литературным данным известно, что чистый монокристалл MnAs имеет плотность 6,17 г/см³ [133], а плотность клея БФ-2 перед использованием 0,78 г/см³, таким образом массовая доля связующего полимера в полученном композите составила около 3 %, а объёмная около 18 %.

Исследования намагничённости КМ на основе MnAs от температуры проводились при помощи вибрационного магнитометра Quantum Design PPMS-9Т в магнитных полях 100 Э и 40 кЭ. В материале наблюдается магнитоструктурный ФП 1-го рода, при этом сдвиг температур ФП в магнитном поле составляет $\omega = +0,35$ К/кЭ, а также наблюдается сужение температурного гистерезиса в сильном поле (рис. 2.4а). По данным ДСК (рис. 2.4б, пунктир) были определены характерные температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода: $F_S = 309$ К, $F_F = 300$ К при охлаждении, и $P_S = 315$ К, $P_F = 322$ К при нагреве. Полученные температуры хорошо согласуются с данными, полученными на монокристаллическом образце MnAs [A12] (рис. 2.4б, сплошные линии): $F_S = 309$ К, $F_F = 301$ К и $P_S = 315$ К, $P_F = 322$ К. Найденная как площадь под пиками ДСК скрытая теплота ФП при нагреве и охлаждении композитного образца составила $\lambda_H = 8400$ Дж/кг и $\lambda_C = 8500$ Дж/кг, что всего на 100 Дж/кг меньше (на 1,1 %), чем у монокристаллического.

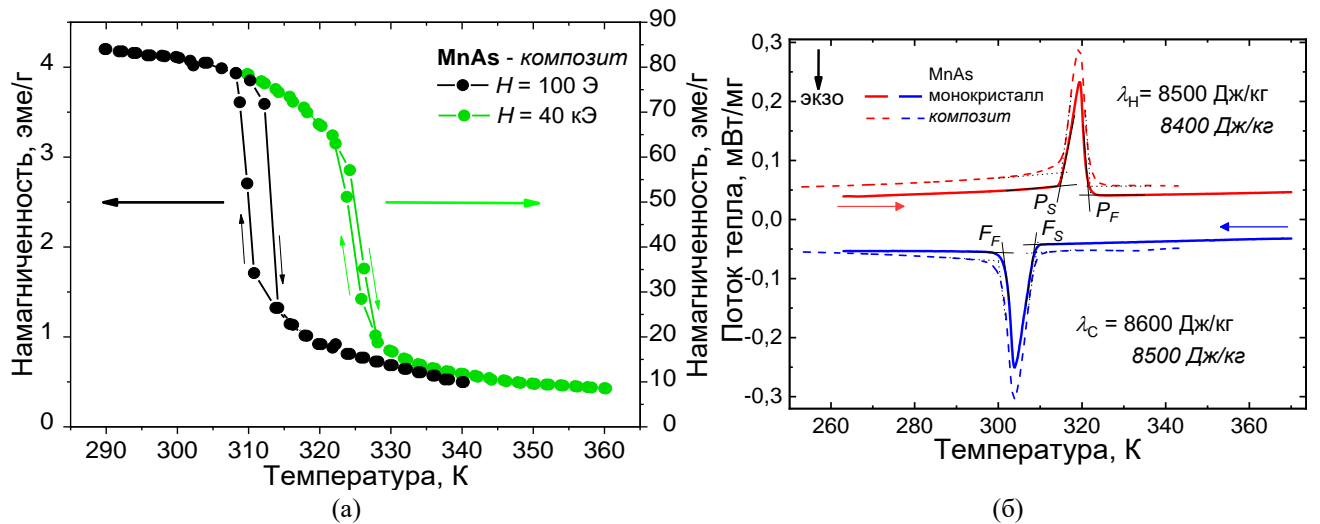


Рис. 2.4. (а) Зависимость намагниченности композитного образца на основе MnAs от температуры в магнитных полях 100 Э (левая шкала) и 40 кЭ (правая шкала). (б) Результаты ДСК монокристаллического MnAs (сплошные линии) и композита на основе MnAs (пунктир), скорость прохода 5 К/мин [A20].

В 2002 году были представлены новые соединения на основе Mn: Mn-Fe-P-As [139]. Регулируя соотношение P/As, точку Кюри T_C можно изменять в широком диапазоне температур от 150 до 335 К [140]. Например, соединение $MnFeP_{0.5}As_{0.5}$ имеет $T_C = 280$ К и изменение магнитной энтропии $\Delta S = 25$ Дж/(кг·К) в 20 кЭ, а небольшое изменение в соотношении P/As в соединении $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ сдвигает точку Кюри до $T_C = 306$ К и уменьшает изменение энтропии до $\Delta S = 13$ Дж/(кг·К) в 20 кЭ [125, 141]. Другой интересной группой соединений на основе Mn являются сплавы Mn-Fe-P-Si [142], их главное преимущество в том, что они не содержат токсичных элементов (As), но демонстрируют МК поведение аналогичное Mn-Fe-P-As. Для соединений $MnFeP_{1-y}Si_y$ установлена структура гексагонального типа Fe_2P в диапазоне от $y = 0,28$ до 0,64 и ромбического типа Co_2P для $y = 0,24$ [143, 146], однако во всех этих соединениях наблюдался достаточно широкий температурный гистерезис ~ 25 К. В 2011 году было обнаружено, что гистерезис в таких соединениях может быть уменьшен путем изменения соотношения Mn/Fe [144]. Кроме того, изменение соотношения Mn/Fe может привести также к изменению типа ФП от 1-го рода до 2-го. Благодаря таким широким возможностям варьирования температуры ФП и ширины температурного гистерезиса, особое внимание последние годы уделяется именно семейству соединений $(Mn_xFe_{2-x})(P_{1-y}Si_y)$ [142-149].

Образцы соединения $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ были предоставлены автору профессором Нормального университета Внутренней Монголии, PhD Francois Guillou. Образцы были получены методом твердофазной реакции [145, A4]. Исходные компоненты соединения измельчались в течение 10 часов в шаровой мельнице, затем спрессовывались в таблетки, которые запаивались в кварцевые ампулы в атмосфере аргона под давлением 20 кПа. Ампулы выдерживались при 1373 К в течение 40 часов, после чего проводилась закалка образцов в воду комнатной температуры. Перед проведением измерений образцы 5 раз нагревались/охлаждались

(термоциклирование через ФП). Измерения намагниченности были выполнены на вибрационном магнитометре Quantum Design MPMS 5XL. На рис. 2.5а показаны зависимости намагниченности образца $\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.73}\text{P}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$ от температуры в магнитном поле 0,5 кЭ (нагрев и охлаждение) и полях от 2,5 кЭ до 20 кЭ с шагом 2,5 кЭ (только нагрев). Сдвиг температуры ФП по полю равен $\omega = +0,35$ К/кЭ (рис. 2.5а, на вставке). ДСК в нулевом магнитном поле проводилась в коммерческой установке TA-Q2000 со скоростью прохода 5 К/мин (рис 2.5б). Магнитный изоструктурный переход ФМ-ПМ в материале обладает гистерезисом с характерными температурами: $F_S = 308$ К, $F_F = 303$ К при охлаждении, и $P_S = 306$ К, $P_F = 310,5$ К при нагреве (рис 2.5б). Температуры ФП определялись как точки пересечения между экстраполяционными линиями пиков и базовой линией. Скрытая теплота ФП λ определяется как площадь под пиками ДСК, и равна $\lambda_H = 6200$ Дж/кг при нагреве, и $\lambda_C = 6200$ Дж/кг при охлаждении.

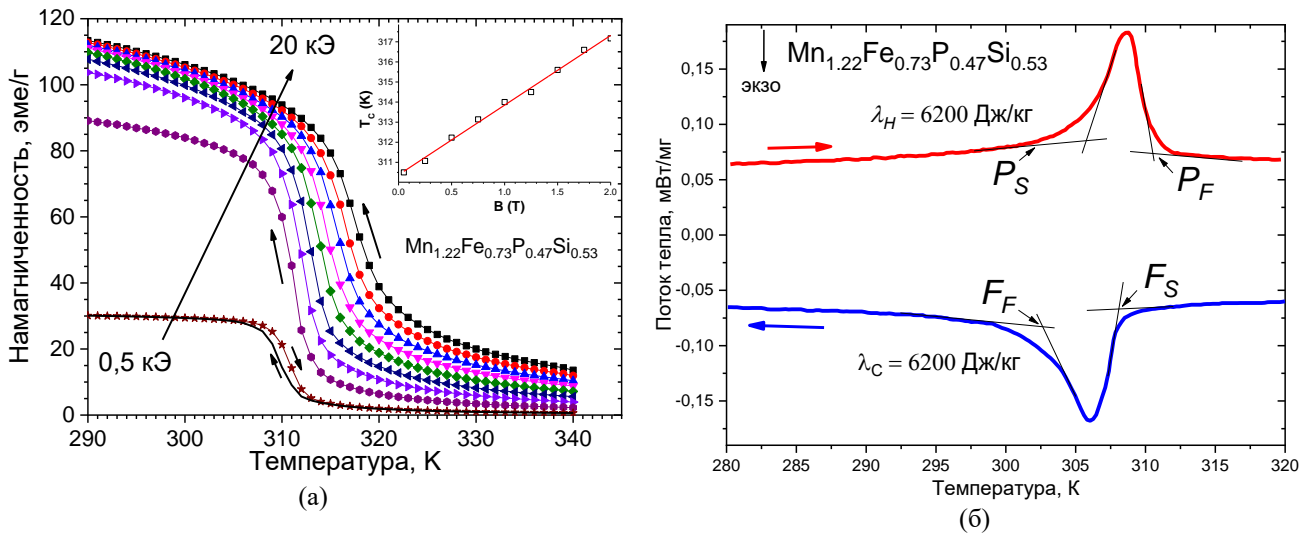


Рис. 2.5. (а) Температурная зависимость намагниченности образца соединения $\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.73}\text{P}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$ (при нагреве, кроме $H = 0,5$ кЭ) в различных магнитных полях (0,5 кЭ, а затем от 2,5 кЭ до 20 кЭ с шагом 2,5 кЭ), на вставке: зависимость температуры P_F от магнитного поля, полученная по результатам измерения намагниченности в разных полях [А4]. (б) Результаты ДСК образца $\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.73}\text{P}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$ при последовательном охлаждении и нагреве (5 К/мин) через магнитный ФП 1-го рода.

2.1.3. Сплавы Гейслера семейства Ni_2MnGa

Среди материалов с МК большой интерес представляет класс сплавов Гейслера [150]. Так называют интерметаллические сплавы с формулой X_2YZ , в которых эти три компонента занимают кристаллографически неэквивалентные позиции в кубической $L2_1$ структуре. X и Y это $3d$ элементы, а Z - элемент IIIA–VA групп. Эти сплавы демонстрируют магнитные свойства, обусловленные элементами X и/или Y, и хотя они – металлы, их магнитные свойства часто удается описать в терминах локализованных магнитных моментов с непрямым обменным взаимодействием. В такой важной группе сплавов, как сплавы из семейства Ni_2MnGa , магнитные моменты в значительной степени локализованы на атомах Mn [151, 152], поэтому они также могут быть отнесены к классу МК соединений на основе Mn.

Рассмотрим сплавы Гейслера семейства Ni_2MnGa со структурным (мартенситным) ФП, в которых последний влечёт за собой изменения и структурных, и магнитных свойствах материалов. Эти материалы демонстрируют такие связанные с магнитоструктурным ФП 1-го рода свойства, как магнитный ЭПФ и сверхупругие эффекты [55]. Магнитная память формы была впервые обнаружена в 1996 году [153], причём материал образца Ni-Mn-Ga по составу был близок к гейслеровой стехиометрии 2–1–1. Несколько лет спустя было показано, что эти материалы также демонстрируют интересные МК свойства вблизи мартенситного ФП [154, 155]. Первые исследования [154] были выполнены на сплаве $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$, испытывающем мартенситный ФП ниже 200 К, для которого наблюдалось положительное изменение ΔS (обратный МКЭ) при приложении магнитного поля < 10 кЭ. Довольно неожиданным было то, что в дальнейших исследованиях [155] было обнаружено отрицательное ΔS (прямой МКЭ) в поле > 10 кЭ для сплава немного отличного состава $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$ с температурой ФП около 290 К. Эти различия в МК поведении были объяснены в [49, 156], где было показано, что обратный МКЭ, имеющий место в малых полях был связан с сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией мартенситной фазы. Когда состав изменяется таким образом, что температура мартенситного ФП приближается к температуре Кюри, анизотропия ослабевает, и соответственно, уменьшается обратный вклад, и прямой МКЭ становится доминирующим. В действительности, оптимальные МК свойства возникают, когда оба ФП, мартенситный и ФМ, находятся близко друг к другу [157].

В высокотемпературном аустенитном состоянии у сплавов Гейслера семейства Ni_2MnGa наблюдается структура L_{21} (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), которая состоит из четырех взаимопроникающих ГЦК подрешеток, как показано на рис. 2.6а. При стехиометрическом составе атомы Ni занимают позиции $8c$ (в системе обозначений Вайкоффа), в то время как атомы Mn и Ga занимают позиции $4a$ и $4b$, соответственно [151]. При понижении температуры они могут испытывать мартенситное ФП, и в них могут появиться различные структуры. В частности, сплавы Гейслера Ni-Mn-Ga с низкой концентрацией Ga переходят в тетрагональную структуру L_{10} , так как это также и структура основного состояния исходного соединения $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$. Связь между L_{21} и тетрагональными структурами показана на рис. 2.6а, также отдельно на рис. 2.6б показана тетрагональная структура. Это не единственная известная структура мартенситного состояния, т.к. часто встречаются модулированные структуры, связанные с тетрагональной структурой, особенно при большей концентрации Ga. Самые распространенные модулированные структуры – $5M$ и $7M$. На рис. 2.6в показан вид на верхнюю плоскость тетрагональной структуры, изображенной на рис. 2.6б. Для этой проекции модуляции типа $5M$ и $7M$ можно увидеть на рис. 2.6г и 2.6д. Модуляции $5M$ и $7M$ иногда обозначаются как $10M$ и $14M$.

Из всех известных гейслеровых сплавов Ni-Mn-Z с точной стехиометрией 2–1–1 лишь Ni₂MnGa испытывает мартенситное превращение, и его объем почти не изменяется при ФП [154, 158], поэтому структуры, показанные на рис. 2.6, наблюдаются в Ni₂MnGa. Похожие структуры встречаются и в других сплавах Ni-Mn-Z (Z = Sn, In) [159, 160], испытывающих мартенситный ФП, отличие в том, что в них ФП происходит в нестехиометрических составах, и при мартенситном ФП происходит значительное изменение объёма [161], что вносит сложности в описании кристаллографических соотношений между аустенитными и мартенситными состояниями. Тем не менее, факт наблюдения подобных модулированных состояний в сплавах как с Ga, так и без Ga, указывает на то, что мартенситные превращения в сплавах с разными Z, отличными от Ga, могут быть описаны схожими кристаллографическими соотношениями. Таким образом, благодаря простоте описания и воспроизводимости физических свойств, сплавы Гейслера из семейства Ni₂MnGa прочно зарекомендовали себя как функциональные материалы с магнитным ЭПФ и гигантским МКЭ [162-171].

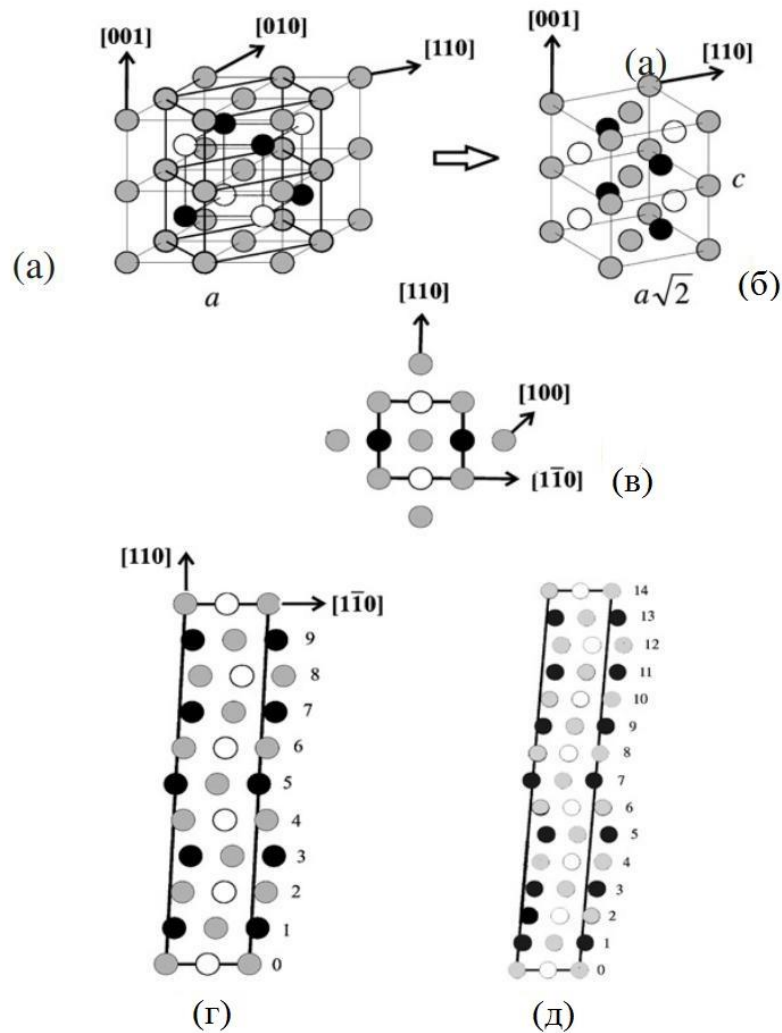


Рис. 2.6. Аустенитная и мартенситная структуры сплавов Гейслера показаны для Ni₂MnGa. Светло-серый: Ni, белый: Mn, черный: Ga. (а) Показана гейслерова структура L2₁, а также связь с тетрагональной элементарной ячейкой, показанной также в (б). (в) Вид сверху на тетрагональную элементарную ячейку и (г) модулированные структуры 5M (или 10M) и (д) 7M (или 14M), полученные при сдвиге тетрагональной ячейки [34].

Слиток поликристаллического сплава Гейслера $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ был предоставлен автору профессором НИТУ МИСиС, доктором физико-математических наук Ховайло Владимиром Васильевичем. Данный слиток поликристаллического сплава Гейслера $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ был получен методом дуговой плавки в атмосфере аргона. О структуре и магнитных свойствах (в полях до 55 кЭ) образцов, полученных из данного слитка, ранее сообщалось в [162]. Слиток был разрезан электроэрозионным способом на образцы в виде пластин, которые подвергались гомогенизирующему отжигу при 1073 К в течение 50 часов с последующей закалкой в ледяную воду.

Исследования терромагнитных свойств образцов сплава Гейслера $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ после термообработки проводились при помощи вибрационного магнитометра на установке Quantum Design PPMS-14T в магнитных полях до 140 кЭ [A3]. Температурные зависимости намагниченности образца сплава в диапазоне температур 280-350 К в магнитных полях: 50 Э (на врезке), 30 кЭ, 70 кЭ представлены на (рис. 2.7а). Данные получены по протоколу измерений ZFC-FC-FH (нагрев в поле после охлаждения без поля - охлаждение в поле - нагрев в поле), при этом скорость изменения температуры составляла 1 К/мин. В сплаве с данной композицией магнитный ФП 2-го рода (точка Кюри) сливается со структурным ФП 1-го рода (мартенситным превращением), о чем можно судить по температурному поведению намагниченности на рис. 2.7а, также наблюдается температурный сдвиг магнитоструктурного ФП в магнитном поле величиной $\omega = +0,1$ К/кЭ. Полевые зависимости намагниченности образца при различных температурах вблизи ФП представлены на (рис. 2.7б). Использовался следующий протокол: поле увеличивается от 0 Э до +140 кЭ, затем уменьшается до -140 кЭ, и снова увеличивается до +140 кЭ, скорость изменения магнитного поля составляла 100 Э/сек.

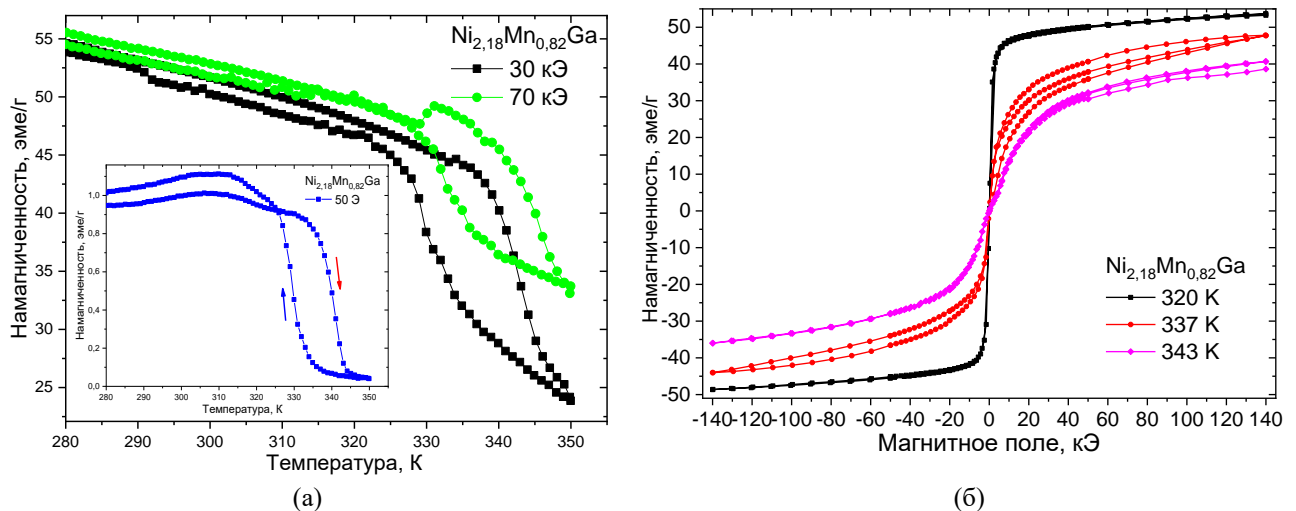


Рис. 2.7. (а) Температурная зависимость намагниченности сплава $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ в разных магнитных полях: 50 Э (на врезке), 30 кЭ, 70 кЭ. (б) Зависимость намагниченности сплава $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ от магнитного поля от -140 кЭ до +140 кЭ при разных температурах вблизи ФП: 320 К, 337 К, 343 К [A3].

Температуры и скрытая теплота λ магнитоструктурного ФП 1-го рода сплава Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ определялись с помощью ДСК анализа со скоростями нагрева/охлаждения 10 К/мин (рис 2.8). Характерные температуры ФП: $M_S = 332$ К, $M_F = 316$ К при охлаждении, и $A_S = 336$ К, $A_F = 350$ К при нагреве соответствуют начальным и конечным температурам прямого и обратного мартенситного ФП соответственно. Рассчитанная по данным ДСК скрытая теплота ФП (площадь под пиками кривых ДСК) $\lambda_C = 6500$ Дж/кг при охлаждении, и $\lambda_H = 6180$ Дж/кг при нагреве.

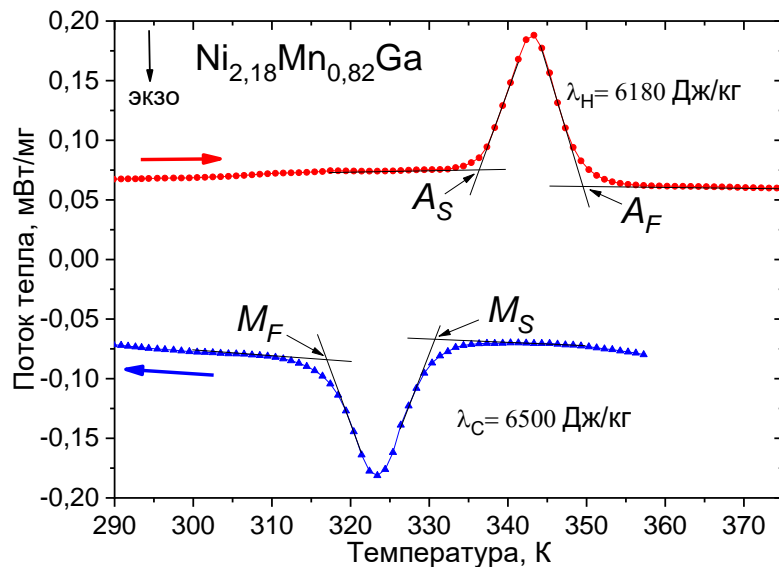


Рис. 2.8. Результаты ДСК сплава Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$. M_S , M_F и A_S , A_F обозначают начальные и конечные температуры прямого и обратного мартенситного ФП соответственно [A3].

Сплавы Гейслера из семейства Ni_2MnGa с добавками 4-го элемента, в том числе Cu , давно привлекают внимание исследователей [172-182], благодаря улучшенным функциональным свойствам: более высокому МКЭ, уменьшенной ширине гистерезиса и пониженным температурам мартенситного ФП. Образцы поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ были предоставлены автору профессором Института материаловедения и инженерии Нинбо Академии наук Китая, PhD Jian Liu. Слиток сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ был получен методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Из слитка методом направленного отвердевания был выращен текстурированный поликристаллический стержень (с заданной скоростью роста кристалла 150 мкм/сек). Из стержня вырезались образцы размером $5 \times 5 \times 2$ мм³, которые в дальнейшем подвергались гомогенизационному отжигу при 1073 К в течение 24 часов в вакууме, а затем закалялись в ледяной воде [177]. Фактический состав образцов определялся методом EDX-анализа, и среднее значение составило: $\text{Ni}_{2,005}\text{Mn}_{0,735}\text{Cu}_{0,249}\text{Ga}_{1,011}$ [A11].

Для анализа термомагнитных свойств сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ использовался СКВИД магнитометр. Температурные зависимости намагниченности образца сплава в диапазоне 280-350 К в магнитных полях: 0,5 кЭ, 30 кЭ, 50 кЭ, 70 кЭ представлены на (рис. 2.9а). Данные получены по протоколу измерений ZFC-FC. Мартенситный ФП в сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$

совпадает с точкой Кюри аналогично свойствам представленного выше сплава $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$, поэтому при нагреве мы наблюдаем ФП из ФМ мартенситной в ПМ аустенитную фазу, а сдвиг петли температурного гистерезиса в магнитном поле составляет $\omega = +0,1$ К/кЭ. Температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода определялись с помощью ДСК анализа со скоростями нагрева/охлаждения 10 К/мин: $M_S = 309$ К, $M_F = 302$ К при охлаждении, и $A_S = 316$ К, $A_F = 323$ К при нагреве [A11]. Скрытая теплота ФП, полученная как площадь под пиками ДСК, составляет $\lambda_C = 7200$ Дж/кг при охлаждении, и $\lambda_H = 7000$ Дж/кг при нагреве (рис. 2.9б).

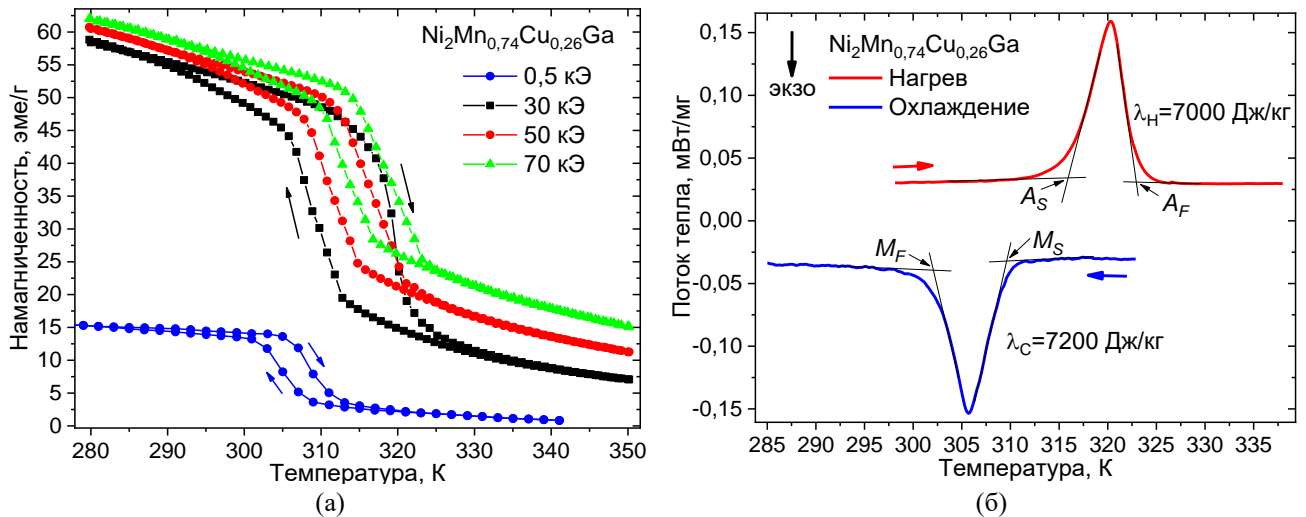


Рис. 2.9. (а) Температурная зависимость намагниченности для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ в магнитных полях 0,5 кЭ, 30 кЭ, 50 кЭ и 70 кЭ. (б) Результаты ДСК сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,74}\text{Ga}$. M_S , M_F и A_S , A_F обозначают начальные и конечные температуры прямого и обратного мартенситного ФП соответственно [A11].

2.1.4. Сплавы FeRh

Магнитные ФП 1-го рода в сплавах FeRh впервые были обнаружены Фалло [183], который заметил, что с ростом температуры в точке ФП в сплаве возникает ФМ упорядочение [184]. Позднее на основании магнитных [185], рентгенографических [186] и нейтронографических [187] исследований было установлено, что это превращение связано с изменением типа магнитной структуры и является ФП 1-го рода из антиферромагнитного (АФМ) в ФМ состояние. Сплавы имеют упорядоченную объемноцентрированную кубическую структуру типа CsCl. В АФМ состоянии каждый атом Fe окружен 6-ю другими атомами Fe с противоположными спинами; при этом магнитный момент железа равен $3,3 \mu_B$, а магнитный момент атомов Rh равен 0. В области температур выше ФП изменяется ориентация магнитных моментов и их величина, т.е. в ФМ состоянии магнитные моменты атомов Fe и Rh соответственно равны $2,8 \mu_B$ и $0,8 \mu_B$ и направлены параллельно друг другу. Температура ФП в FeRh очень чувствительна к химическому составу сплава [185]. В работе [188] было показано, что отклонение состава FeRh от стехиометрического соотношения, а также введение примесей Pt, Pd и Ir приводят к сильному изменению температуры ФП. Исследование температурных зависимостей намагниченности, модуля Юнга и параметра кристаллической решетки эквиатомного сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, а также

дилатометрические исследования этого сплава проводились в работе [189]. Там же впервые были одновременно получены величины dT/dp и dT/dH - смещение температур ФП под действием гидростатического давления и магнитного поля. Магнитострикция экваторного состава впервые была измерена в [190] при температурах 290-400 К и магнитных полях до 150 кЭ. Сплавы с составами, близкими к экваторному проявляют аномально высокую намагниченность насыщения в ФМ фазе (до 130 эме/г) [191], а ФП из АФМ состояния в ФМ состояние сопровождается большой аномалией удельной теплоёмкости [192] и изотропным увеличением объема на ~1% [189]. В связи с этим сплавы FeRh обладают рядом уникальных свойств, таких как: гигантский МКЭ [26, 193, 194], ЭКЭ [35] и БКЭ [88, 194], которые проявляются вблизи метамагнитного изоструктурного ФП 1-го рода. Впервые о МКЭ в сплаве Fe₄₈Rh₅₂ сообщается в [195] при построении зависимости критического магнитного поля ФП от температуры, причём влияние обратного МКЭ (уменьшение температуры в магнитном поле) учитывается как негативный фактор при построении такой диаграммы. Однако сплавы FeRh с составами близкими к экваторному являются рекордсменами по величине обратного МКЭ в магнитном поле 19,5 кЭ: $\Delta T = -12,9$ К [26, 193]. Также большой прикладной интерес представляют исследования ФП, происходящих в эпитаксиальных поликристаллических тонких пленках FeRh, для потенциального применения в области термомагнитной записи [196] и в резистивных ячейках памяти [197].

Слиток сплава Fe₄₈Rh₅₂ был предоставлен автору профессором Французского национального центра научных исследований, PhD Nora Dempsey. *Слиток сплава Fe₄₉Rh₅₁* был предоставлен автору научным сотрудником Центра материаловедения, г. Кейптаун, ЮАР, PhD Miroslava Topić. Слитки сплавов Fe₄₈Rh₅₂ и Fe₄₉Rh₅₁ были получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Из слитков вырезались диски (диаметром 5 мм, толщиной 0,5 мм, $m \approx 100$ мг) и отжигались в предварительно откачанной кварцевой ампуле (~1 Па) при температуре 1273 К в течение 72 часов с последующей закалкой в ледяную воду. Структура и элементный состав образцов были подтверждены методами энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и рентгеноструктурного анализа (XRD) [A14, A19].

Температурные зависимости намагниченности образцов сплавов Fe₄₈Rh₅₂, Fe₄₉Rh₅₁ [A13] при нагреве и охлаждении получены с помощью вибрационного магнитометра Lakeshore 7400 в магнитном поле 10 кЭ и представлены на рис. 2.10. Низкотемпературные фазы сплавов демонстрирует АФМ поведение, высокотемпературные – ФМ. Полевые зависимости намагниченности образцов сплавов Fe₄₈Rh₅₂, Fe₄₉Rh₅₁ при разных температурах вблизи ФП 1-го рода были получены с помощью вибрационного магнитометра на установке Quantum Design PPMS-9Т в магнитных полях до 70 кЭ и 80 кЭ, соответственно (рис. 2.11). По полученным кривым также видно, что в образцах существуют две фазы, причем одна из них

низкотемпературная - АФМ в исследованной области температур, а вторая высокотемпературная - ФМ и, в процессе измерения намагниченности при возрастании поля мы наблюдаем магнитоиндуцированный ФП 1-го рода (рис. 2.11).

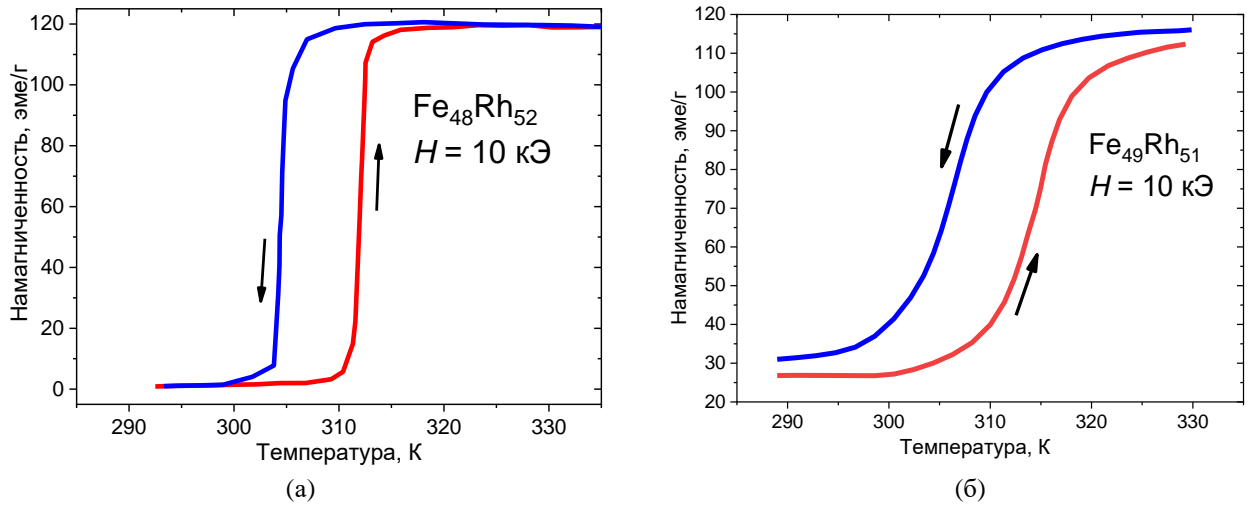


Рис. 2.10. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 10 кЭ при нагреве и охлаждении образцов сплавов: (а) $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$, (б) $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [A13].

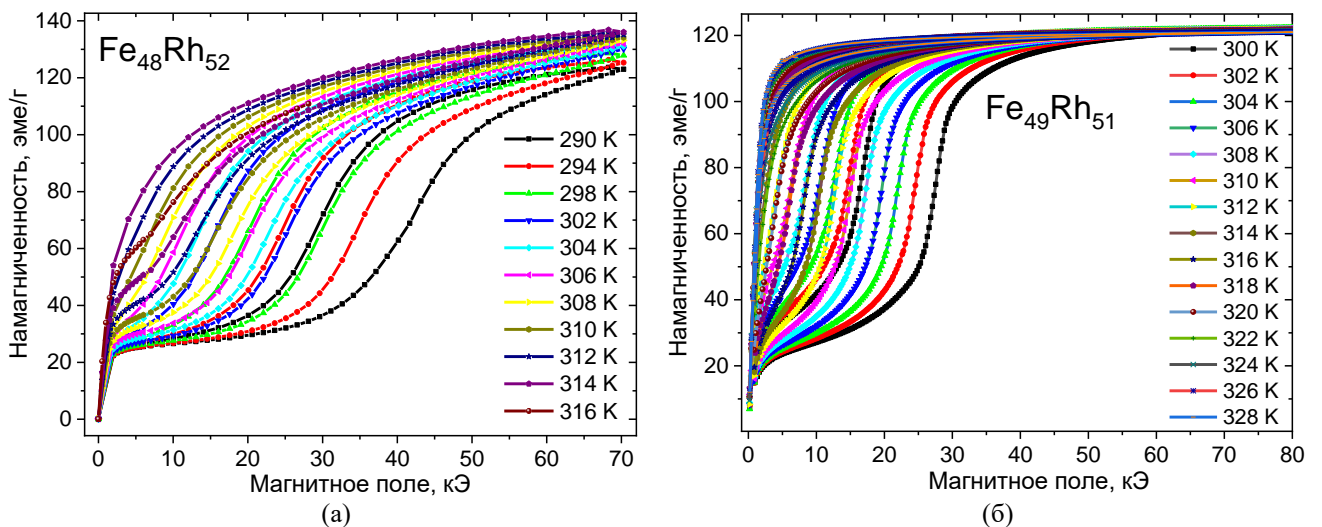
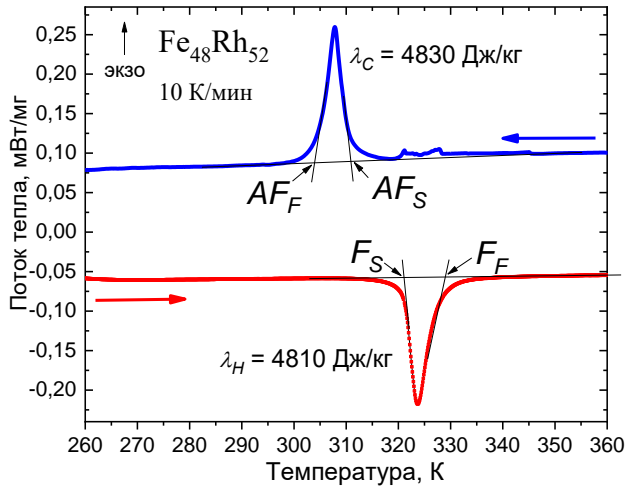
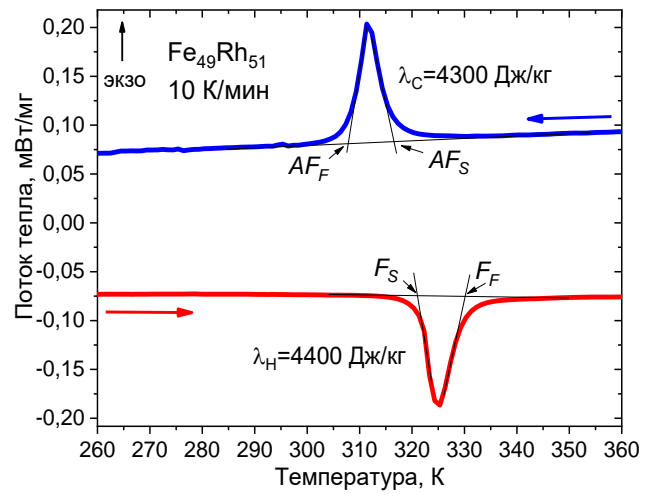


Рис. 2.11. Полевые зависимости намагниченности при разных температурах вблизи ФП 1-го рода образцов сплавов: (а) $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ [A6], (б) $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$.

Характерные температуры ФП 1-го рода исследуемых сплавов определялись с помощью коммерческого калориметра Netzsch методом ДСК в нулевом магнитном поле, скорость изменения температуры составляла 10 К/мин (рис. 2.12). Температуры начала и конца ФП в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ из ФМ в АФМ фазу $AF_S = 311$ К, $AF_F = 304$ К при охлаждении, а из АФМ в ФМ $F_S = 321$ К, $F_F = 329$ К при нагреве (рис. 2.12а). По площади под пиками определялась скрытая теплота ФП, которая составила $\lambda_C = 4830$ Дж/кг при охлаждении, и $\lambda_H = 4810$ Дж/кг при нагреве [A6]. Аналогично для сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ получено: $AF_S = 317$ К, $AF_F = 308$ К при охлаждении, и $F_S = 321$ К, $F_F = 330$ К при нагреве (рис. 2.12б). Скрытая теплота ФП составила $\lambda_C = 4300$ Дж/кг при охлаждении, и $\lambda_H = 4400$ Дж/кг при нагреве [A15].



(a)



(б)

Рис. 2.12. (а) Результаты ДСК образца сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ [А6]. (б) Результаты ДСК образца сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [А15]. Скорость нагрева/охлаждения 10 К/мин. Экстраполяцией кривых ДСК получены температуры ФП 1-го рода F_S , F_F - при нагреве, и A_S , A_F - при охлаждении

2.2. Методы измерения магнитокалорических ΔT , ΔQ -эффектов и намагниченности в полях биттеровского магнита

Измерения свойств МК материалов в полях водоохлаждаемого резистивного биттеровского магнита проводились в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша (МЛСМП). На сегодняшний день лаборатория вошла в состав Института низких температур и структурных исследований им. В. Тшебятковского Польской академии наук. Подробно о истории создания биттеровских магнитов в МЛСМП и их характеристиках можно прочитать в [198]. Эксперименты проводились на биттеровском магните E-150 с максимальным магнитным полем 145 кЭ и диаметром рабочего отверстия 34 мм (рис. 2.13). Методы создания сильных и сверхсильных магнитных полей с помощью соленоидов подробно описаны в книгах [199, 200].



Рис. 2.13. Биттеровский магнит E-150 с установленным в его рабочую область калориметром для измерения МКЭ вблизи комнатной температуры.

2.2.1. Одновременное измерение ΔT и ΔQ в стационарном/экстракционном калориметре

В настоящей работе предложен оригинальный метод одновременного измерения МКЭ в адиабатическом ΔT и изотермическом ΔQ режимах, описанный в авторском патенте [A21]. В поле биттеровского магнита помещается специальная вакуумированная вставка, которая содержит два образца материала с МКЭ, один из которых (массой m_1) находится в адиабатических условиях и предназначен для измерения ΔT , а второй (массой m_2) находится в изотермических условиях – для измерения ΔQ (рис. 2.14а). Метод измерения ΔQ заключается в том, что измерение температуры ведётся не на самом образце 2, а на массивном немагнитном теплопроводящем блоке (с известной теплоемкостью, не зависящей от магнитного поля), который приводится в тепловой контакт с образцом 2. Так как образец 2 находится в хорошем тепловом контакте с массивным немагнитным блоком, то можно записать уравнение теплового баланса в системе блок/образец 2 и оценить переданное от образца 2 к блоку тепло (на единицу массы образца) ΔQ в изотермических условиях путем измерения ΔT_b - квазиизотермического изменения температуры блока при изменении магнитного поля ΔH :

$$M_b \cdot C_b \cdot \Delta T_b + m_2 \cdot C \cdot \Delta T_b + \Delta Q \cdot m_2 = 0, \quad (2.1)$$

где M_b - масса блока, C_b - удельная теплоемкость немагнитного блока, m_2 - масса образца 2, C - удельная теплоемкость образца 2. Мы можем пренебречь теплотой, связанной с изменением температуры образца 2, если масса образца 2 будет пренебрежимо мала по сравнению с массой блока ($M_b \gg m_2$), тогда:

$$\Delta Q \approx -\frac{M_b}{m_2} \cdot C_b \cdot \Delta T_b. \quad (2.2)$$

За счет введения в измерительную вставку дополнительного образца исследуемого материала с МКЭ, в одном эксперименте обеспечивается одновременное измерение ΔT и ΔQ – эффектов (рис. 2.14а,б). Адиабатические условия обеспечивались вакууммированием измерительной вставки в камере (~ 1 Па), температура образцов в камере регулировалась при помощи подачи напряжения на проволочный резистор, намотанный бифилярно вокруг вставки. Образцы крепились к держателю с помощью нейлоновых нитей. Характерное время температурной релаксации образцов внутри вакуумной камеры составляло ≥ 300 сек. Температуры образца 1 и немагнитного блока измерялась при помощи платиновых терморезисторов с сопротивлением в 100 Ом (РТ-100) или 1000 Ом (РТ-1000) [201], нечувствительных к изменению магнитного поля. Инструментальная погрешность при измерении ΔT составляла 5-6 %, а при определении $\Delta Q \sim 10$ % (из-за существенного теплового сопротивления между образцом 2 и немагнитным блоком). Максимальная скорость изменения

(включения/выключения) магнитного поля биттеровском магните E-150 (рис. 2.14) при нарастании/убывании тока в катушке составляет 2 кЭ/сек.

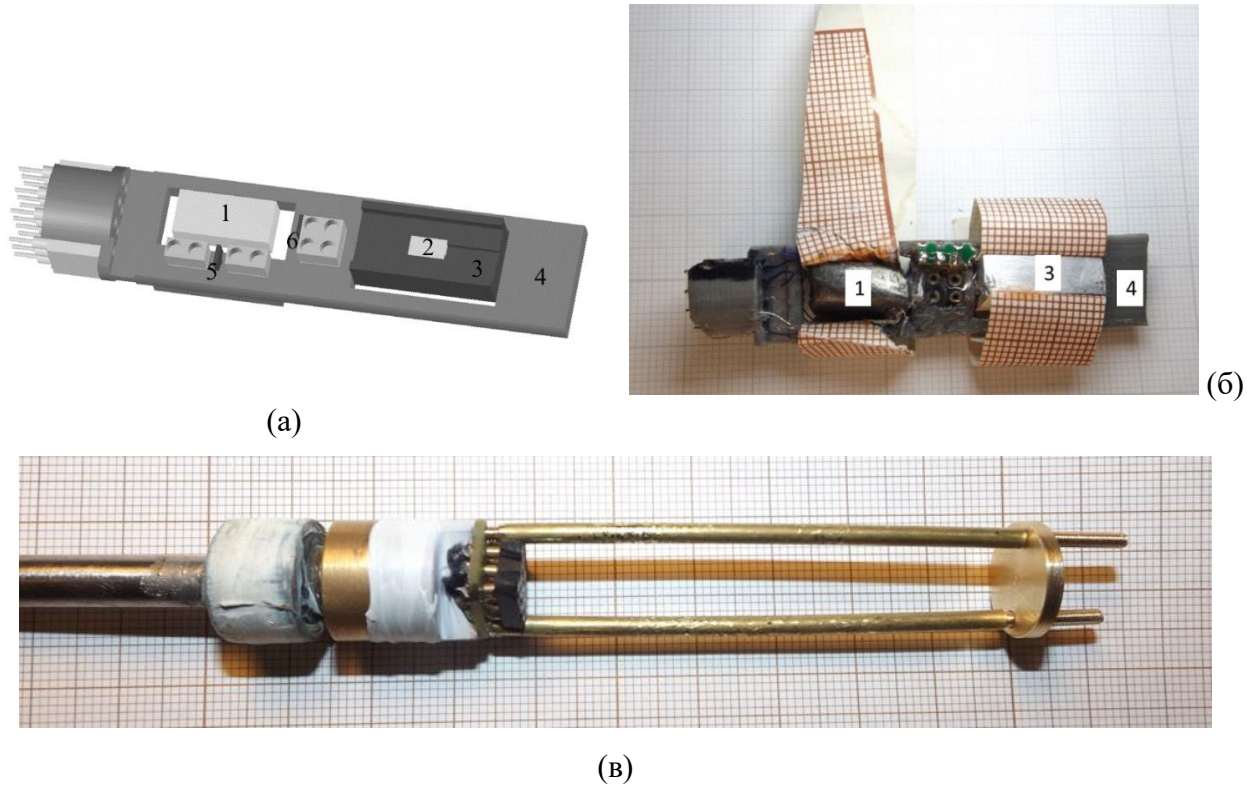


Рис. 2.14. (а) 3D-модель вставки в биттеровский магнит для одновременного измерения ΔT и ΔQ -эффектов; (б) фотография вставки с установленными образцами: 1 – образец материала с МКЭ, находящийся в адиабатических условиях, 2 – образец материала с МКЭ, находящийся в изотермических условиях, 3 – массивная немагнитная подложка с хорошей теплопроводностью, 4 – пластиковая рамка-держатель, 5 – «экваториальный» датчик Холла, 6 – «полюсной» датчик Холла; (в) фотография держателя для вставки с образцами.

Дополнительно применялся экстракционный метод исследования, при котором калориметр с вакуумированной вставкой, содержащей образцы, механически вносится в поле биттеровского магнита E-150 (магнитное поле устанавливается заранее), а затем выносится из поля. Схожий метод описывался в некоторых источниках, например, в [117]. Данный метод обеспечивает повышение скорости изменения внешнего для образца магнитного поля до 50 кЭ/сек, что приближает условия эксперимента к адиабатическим.

Оценка влияние вихревых токов на результаты измерения ΔQ , которые непременно возникают в проводящих немагнитных блоках при включении магнитного поля/внесении образца в магнитном поле по формуле (1.34) даёт следующие значения. Для блока из вольфрама в виде цилиндра с $d = 5$ мм ($\rho = 19250$ кг/м³, $\Omega = 5,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $C_b = 134$ Дж/(кг·К) [202]) в стационарном калориметре с $dB/dt = 0,2$ Тл/сек, $B_m = 14$ Тл получим удельную теплоту, рассеянную вихревыми токами при включении поля $\Delta Q_e = 0,04$ Дж/кг, что с учётом удельной теплоёмкости вольфрама разогреет блок за время эксперимента на неизмеримую в условиях эксперимента величину $\Delta T_e = 0,6$ мК.

Для блока из меди в виде цилиндра с $d = 5$ мм ($\rho = 8900$ кг/м³, $\Omega = 1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $C_b = 385$ Дж/(кг·К) [202]) в экстракционном калориметре с $dB/dt = 5$ Тл/сек, $V_m = 14$ Тл получим удельную теплоту, рассеянную вихревыми токами при включении поля $\Delta Q_e = 7$ Дж/кг, что с учётом удельной теплоёмкости меди разогреет блок за время эксперимента на величину $\Delta T_e = 0,04$ К, которая значительно ниже погрешности измерения в 0,5 К.

В прямом эксперименте невозможно измерить изотермическое изменение магнитной энтропии, однако известно, что полевую зависимость $\Delta S(H)$ можно представить в виде $\Delta S \sim H^n$ [117], а по теории среднего поля был выведен показатель степени $n = 2/3$ [203] для редкоземельных материалов. Методы теоретического описания совершенствовались и был выпущен ряд работ [204-209], посвящённых исследованию зависимости $n(T)$ и $\Delta S(T)$ в разных магнитных полях методом скейлинга в моделях среднего поля, Изинга, Бина-Родбелла для различных материалов. Например, на рис 2.15 представлены результаты из работы [208], в которой показатель n получен в модели Бриллюэна среднего поля для Gd в разных магнитных полях до 90 кЭ.

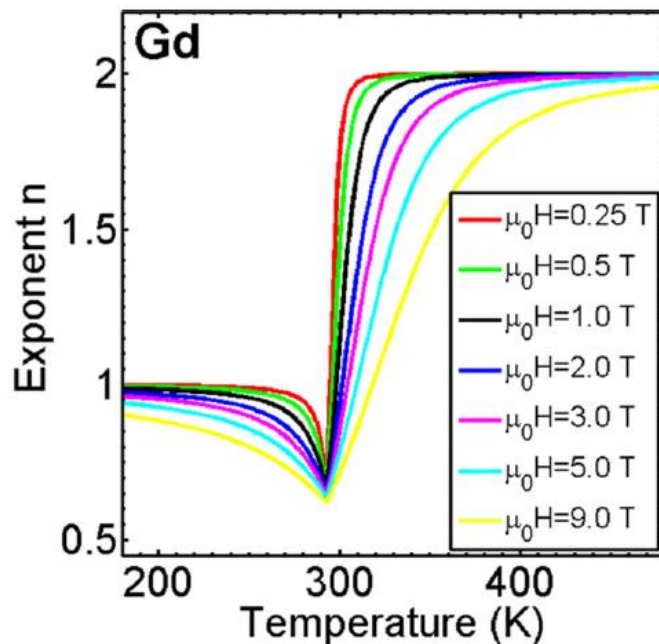


Рис. 2.15. Температурная зависимость показателя степени n , полученный в модели Бриллюэна среднего поля для Gd в сильных магнитных полях [208].

Считая, что диссипативные эффекты в проводимых экспериментах в биттеровском магните слабы ($E_{\text{diss}} \ll \Delta S \cdot T$), изотермическое тепло можно выразить как $\Delta Q = \Delta S \cdot T$, тогда показатель степени в зависимости $\Delta Q(H)$ выражается как

$$n = \frac{d \ln(|\Delta Q|)}{d \ln(H)}, \quad (2.3)$$

В дальнейшем, в тексте диссертации во избежание путаницы со знаками, а также для удобства сравнения, *значение ΔQ будет использоваться в смысле абсолютной величины*. Величину ΔQ -эффекта необходимо знать, чтобы рассчитать удельную охлаждающую способность магнитного материала, то есть, какое количество тепла в единицу времени холодильное устройство сможет отбирать у холодного резервуара и отдавать горячему в расчете на единицу массы рабочего тела за один термодинамический цикл (раздел 1.3.5). Однако, теоретический расчёт ΔQ -эффекта по измеренной величине ΔT -эффекта – трудновыполнимая задача, поскольку, как правило, теплоемкость МК материалов имеет резкие температурные аномалии. Теплоемкость C сильно зависит от магнитного поля, а при ФП 1-го рода применимость понятия «теплоемкости» вообще спорно, кроме того, такие ФП сопровождаются специфическими кинетическими эффектами [210-212].

2.2.2. Измерение намагниченности с помощью датчиков Холла

С целью прямого изучения процесса магнитного охлаждения была разработана система, позволяющая в одном эксперименте параллельно измерять МКЭ и намагниченность образца МК материала в квазистационарных магнитных полях. Была создана специальная вставка в биттеровский магнит, в которой одновременно изменение температуры образца в адиабатических условиях – ΔT - эффект, и намагниченность образца (с помощью двух датчиков Холла) в зависимости от величины внешнего магнитного поля (см. патент [A21]).

На рис. 2.14а представлена 3D-модель вставки с образцами, которая размещалась внутри вакуумной камеры в рабочей области биттеровского магнита. К образцу 1 приклеивался термодатчик – платиновый терморезистор, фиксирующий изменение температуры образца ΔT . Одновременно осуществлялось измерение индукции магнитного поля вблизи образца 1 с помощью двух датчиков Холла, расположенных вблизи его «экватора» 5 и «полюса» 6 (рис. 2.14а). Разность показаний двух датчиков Холла есть полезный сигнал, пропорциональный намагниченности образца M во внешнем магнитном поле H , что схематически отражено на рис. 2.16а. Для точного определения намагниченности таким методом, проводится калибровка по намагниченности, предварительно измеренной стандартным способом (например, см. рис. 2.2а). Данные о намагниченности образца в магнитном поле позволяют рассчитать работу магнитного поля δA по намагничиванию/размагничиванию образца за один цикл включения/выключения магнитного поля (1.36).

Датчики Холла давно зарекомендовали себя как инструмент для исследования магнитных полей и намагниченности материалов [213], а схожий метод измерения намагниченности в сильном магнитном поле, с помощью двух дифференциальных датчиков Холла (рис. 2.17б), впервые был представлен в работе [214].

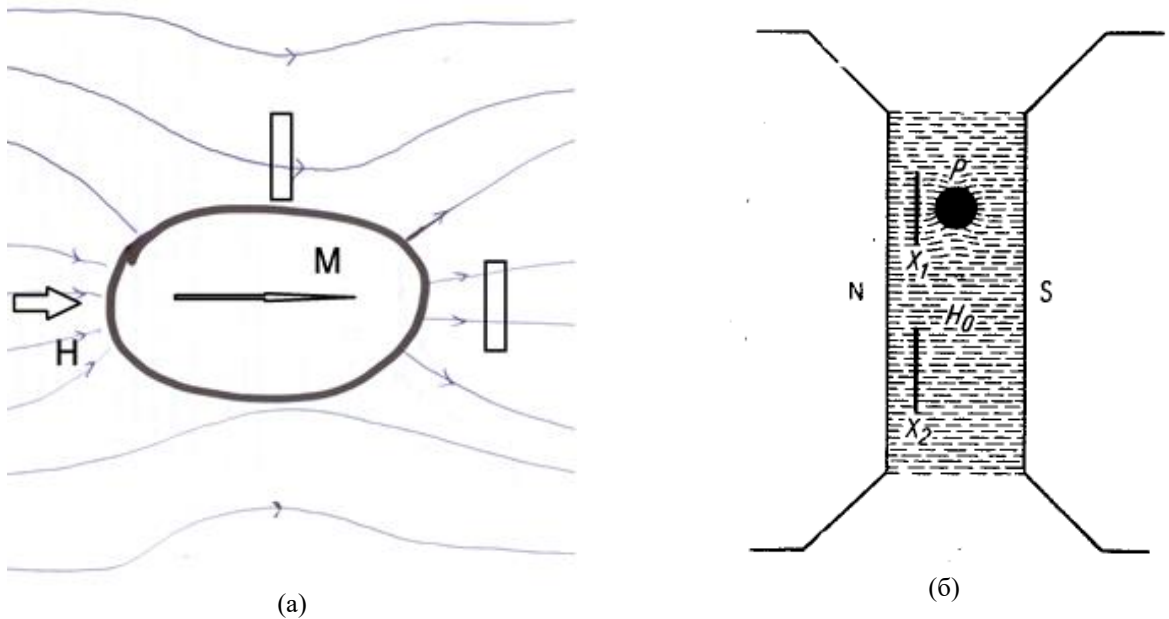


Рис. 2.16. (а) Использованная схема измерения намагниченности ферромагнетика в магнитном поле при помощи двух датчиков Холла. (б) Схема измерения намагниченности ферромагнетика в магнитном поле, представленная в [214] – два идентичных датчика Холла в однородном магнитном поле H_0 , подключенных дифференциально: X_1 – датчик, расположенный вблизи образца P , X_2 – отдельно стоящий датчик.

2.2.3. Измерение ΔQ и скрытой теплоты фазового перехода с помощью элементов Пельтье

Описанию физических принципов работы ДСК в магнитном поле посвящён раздел 1.3.2. Для создания оригинальной установки для измерения скрытой теплоты ФП λ материалов с МКЭ в магнитном поле применялись элементы Пельтье с высокой чувствительностью, как измерители теплового потока [А6, А17]. Впервые возможность такого использования элементов Пельтье – как сенсоров, продемонстрирована в [76]. В оригинальной установке использовались два сенсора Пельтье на медной подложке, подключенные по дифференциальной схеме (рис. 2.17а). К поверхности одного из сенсоров Пельтье приклеивался образец исследуемого материала, поверхность второго элемента – оставалась пустой. При последовательном, квазистатическом изменении температуры медной подложки (нагреве или охлаждении) следом изменялась температура образца, и при подходе к ФП 1-го образец начинает выделять/поглощать скрытую теплоту λ . По разностному сигналу между сенсорами Пельтье (с образцом и без) можно судить о величине λ , для точного расчёта которой проводилась предварительная градуировка системы по результатам ДСК на коммерческих установках в нулевом магнитном поле.

Температура медной подложки регулировалась с помощью отдельного элемента Пельтье – нагревателя, с приклеенным к нему платиновым терморезистором РТ-100, которые подключались к температурному контроллеру Lake Shore. Вторая стенка нагревателя Пельтье приклеивалась к массивному медному блоку, который, в свою очередь, находился в хорошем тепловом контакте со стенками вакуумной камеры, в которую помещался калориметр (рис. 2.17б). Описанная установка помещалась в поле биттеровского магнита Е-150 (рис. 2.13).

На оригинальной установке возможно два режима исследования материалов с МКЭ в полях

биттеровского магнита. Первый – измерение λ в магнитном поле: устанавливается необходимое поле от 0 до 140 кЭ и производится последовательный нагрев/охлаждение образца с заданной скоростью. Данный протокол позволяет получить зависимость $\lambda(H)$, а также температуры начала и конца ФП 1-го в магнитном поле. Второй режим – измерение ΔQ -эффекта: устанавливается необходимая начальная температура образца T_0 вблизи ФП, а далее включается магнитное поле. По разностному сигналу с сенсоров Пельтье можно рассчитать изменение количества теплоты ΔQ в изотермическом режиме, выделенное/поглощённое образцом в магнитном поле.

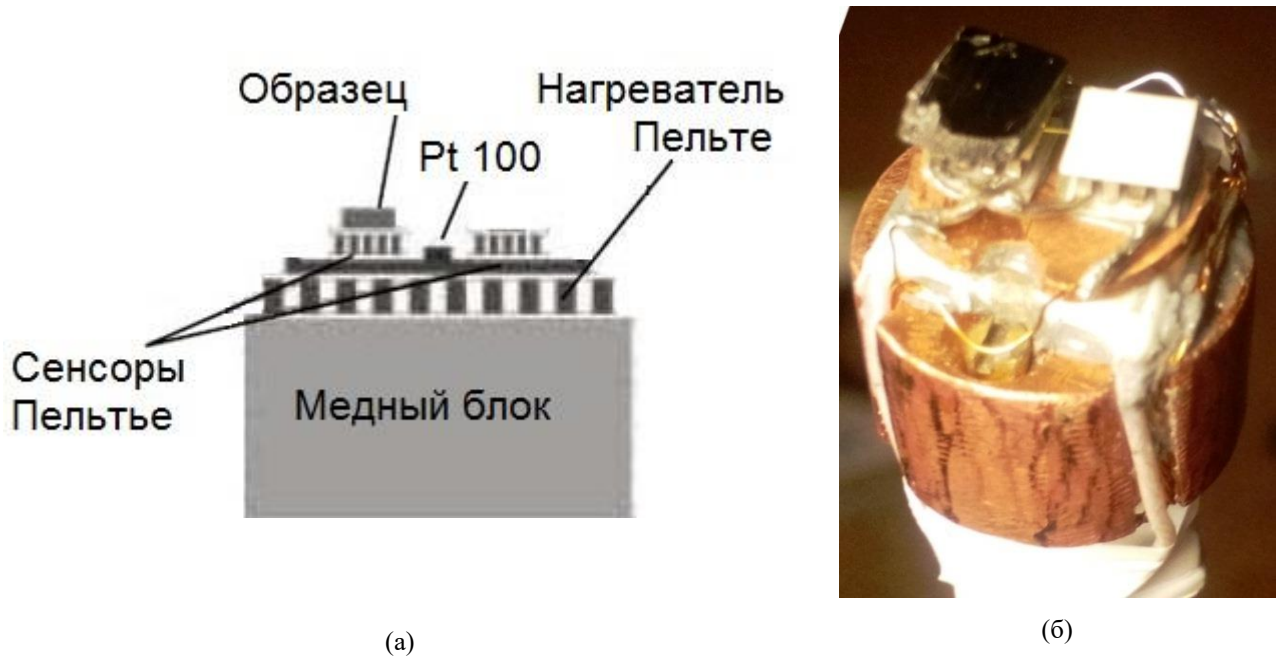


Рис. 2.17. (а) Схематическое изображение экспериментальной установки для измерения λ и ΔQ МК материалов в полях биттеровского магнита до 140 кЭ. (б) Внешний вид оригинальной установки, с приклеенным образцом МК материала на одном из сенсоров Пельтье.

2.3. Методы измерения ΔT -эффекта и намагниченности в импульсных магнитных полях

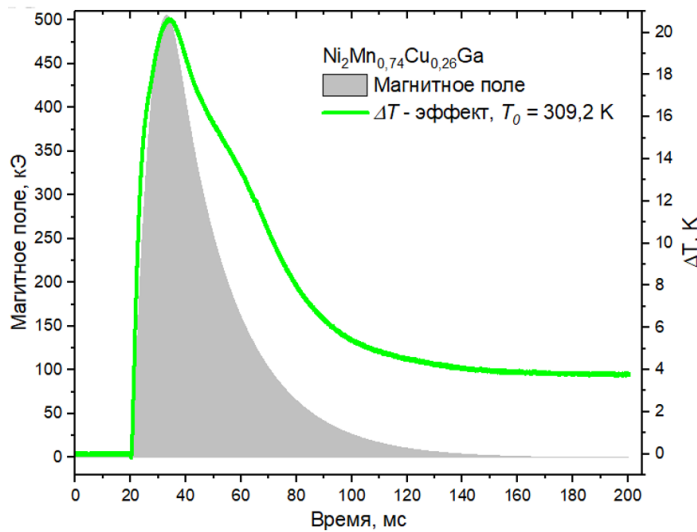
2.3.1. Измерение ΔT с помощью микротермопары

Для практического использования термопар важным параметром является их тепловая инерция. Снижение инерционности термопар — важное направление конструктивного развития термоэлектрических преобразователей [215]. Одним из путей создания малоинерционной термопары является их изготовление из микропроводов [102]. При проведении научных исследований часто возникает потребность в миниатюрных термопарах, характеризующихся низкой инерционностью и высокой надежностью. Большое значение имеет изучение погрешностей термопар при измерении температуры объектов, находящихся в магнитном поле, например, исследовании термомагнитных эффектов (Нернста—Эттингсгаузена, Риги—Ледюка и др.). Следует отметить, что еще не создана общая теория расчета такого рода погрешности, но целый ряд экспериментальных работ [216-219] дает общую информацию для минимизации погрешности, обусловленной влиянием магнитного поля при температурных измерениях.

Измерения ΔT -эффекта в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ (рис. 2.18а) с помощью дифференциальных микротермопар типа Т (медь-константан) из микропроводов с толщиной проводящего сечения в 25 мкм (толщина спаев ~40 мкм) проводились в Лаборатории сильных магнитных полей Центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф, г. Дрезден, Германия (ЦГДР). «Горячий» и «холодный» контакты микротермопары изготавливались методом электроискровой сварки. Измерительный (горячий) контакт микротермопары зажимался между двух частей исследуемого МК материала и проклеивался при помощи серебряного проводящего клея для оптимизации теплового контакта и уменьшения потерь тепла. Начальная температура образца на держателе регулировалась с помощью местного нагревателя – бифилярно намотанного провода из нихрома. Для контроля начальной температуры использовался резистивный термометр Сепнох, расположенный на пластиковом держателе, вблизи которого приклеивался также холодный контакт микротермопары (рис. 2.18б). Шток с пластиковым держателем (рис. 2.18в) помещался в калориметр, который вакуумировался (~1 Па), и помещался в рабочую область импульсного соленоида, охлаждаемого жидким азотом (77 К).

Данная методика измерений разработана в ЦГДР и подробно описана в работах [98, 101]. Важно отметить, что для измерений используется именно дифференциальная микротермопара, то есть действия магнитного поля на контакты термопары (на термо-ЭДС) взаимовычитаются. Также влияние импульсного магнитного поля на микротермопару учитывалось при обработке полученного сигнала с помощью программного пакета, разработанного там же [101]. Стоит отметить, что качество полученного сигнала (например, на рис. 2.18а салатная кривая) сильно

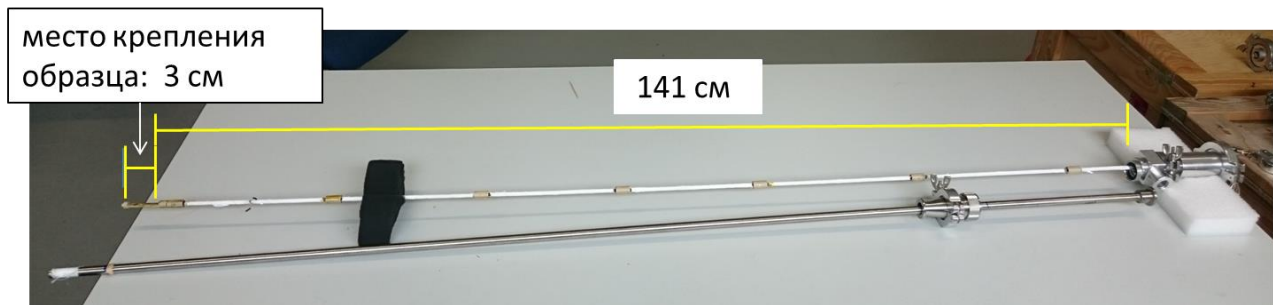
зависит от качества конкретной используемой термопары (изготовленной вручную), а математическая обработка полезного сигнала может только незначительно улучшить его реальный вид, однако, с высокой достоверностью можно судить о величине ΔT -эффекта.



(a)



(б)



(в)

Рис. 2.18. (а) Временной профиль одного импульса магнитного поля в 500 кЭ (серый фон) и временной профиль соответствующего изменения температуры образца в магнитном поле (салатовая кривая), измеренной с помощью микротермопары. (б) Место крепления образца - пластиковый держатель, на который также приклеен резистивный датчик температуры Сегнох. (в) Фотография вставки в вакуумный калориметр для импульсного магнита: длина штока 141 см.

2.3.2. Измерение ΔT бесконтактным методом с помощью волоконно-оптического датчика температуры

Как было сказано выше (раздел 1.3.3), большой проблемой при магнитных исследованиях является точное измерение температуры веществ, особенно в сильных импульсных и переменных магнитных полях. В связи с этим, был предложен новый метод бесконтактного измерения температуры для изучения свойств функциональных материалов с ФП в сильных импульсных магнитных полях. Новая система, созданная на основе оптического волокна ИК-диапазона (5-15 мкм) из $\text{AgCl}_x\text{Vg}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) [221-224] и детектора - фоторезистора из CdHgTe [225, 226], хорошо защищена от влияния электромагнитных помех и обладает высоким быстродействием на уровне 10^{-6} сек. Оригинальный инфракрасный волоконно-оптический

датчик температуры (ВОДТ) превосходит все известные контактные датчики, основанные на микротермопарах или пленочных терморезисторах (см. раздел 1.3.3), по помехоустойчивости и быстродействию в сильных магнитных полях [А8, А10, А18, А20].

Первый прототип ВОДТ на основе ИК многомодового световода был представлен в работе [220], схема устройства измерительной системы на основе ВОДТ для изучения МКЭ в сильных импульсных магнитных полях показана на рис. 2.19а, её внешний вид - на рис.2.19в. Принцип работы системы для измерения МКЭ в импульсных магнитных полях заключается в следующем. К образцу МК материала, расположенного в рабочей области импульсного магнита, на расстояние ~ 1 мм подводится торец световода (рис. 2.20а), изготовленного из кристаллов галогенидов серебра $\text{AgCl}_x\text{Vg}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) методом экструзии через фильеру [221-224]. Такой световод, длиной от 1,5 до 3 м, позволяет осуществить передачу теплового излучения в диапазоне длин волн 5-15 мкм от источника (образца МК материала) к детектору ИК-излучения (рис. 2.19б). Детектором является узкозонный полупроводниковый фоторезистор CdHgTe [225, 226], охлаждаемый жидким азотом (77 К), и подключенный к схеме усиления сигналов (рис. 2.23). Фоторезистор обеспечивает приём ИК излучения от световода на тех же частотах (рис. 2.21б), а постоянная времени фоторезистора составляет не более 1 мкс. Электрический сигнал с фоторезистора поступает в предусилитель (схема на рис. 2.23) и передается на АЦП с частотой развёртки 1 МГц на канал. Также в системе используется дополнительный датчик температуры (термопара или терморезистор) для контроля начальной температуры образца (рис. 2.19а).

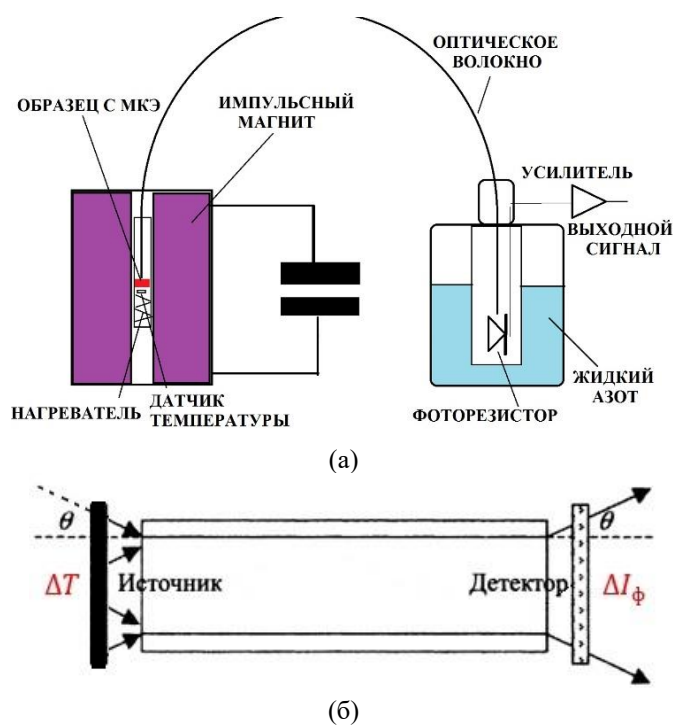


Рис. 2.19. (а) Схема системы для измерения ΔT -эффекта с помощью ВОДТ в сильных импульсных полях [А10]. (б) Внешний вид измерительной системы на основе ВОДТ. Исследуемые образцы размещаются в рабочей области импульсного магнита (до 85 кЭ) в ИМВАНТ. (в) Расположение источника излучения и фотодетектора, θ - угол ввода излучения в световод.

Закон Стефана - Больцмана задает излучаемую мощность Φ с единицы поверхности источника (образца) [227]. Присутствие вблизи источника другого тела (окружающей среды) с температурой, отличной от абсолютного нуля, приводит к поглощению мощности источником. Кроме того, для поглощения излучения реальным веществом (а не абсолютно чёрным телом) также необходимо брать в расчет константу излучательной способности r . Тогда полную излучаемую мощность можно представить, как:

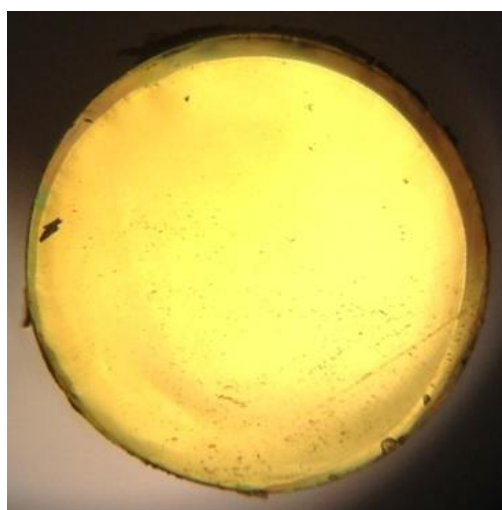
$$\Phi = r\sigma_0(T^4 - T_0^4), \quad (2.4)$$

где r – излучательная способность образца; $\sigma_0 = 5,670 \times 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-4}$ – постоянная Стефана-Больцмана, T – абсолютная температура образца, а T_0 – абсолютная температура окружающей среды. Излучательная способность r определяется при предварительной градуировке системы, так как индивидуальна для каждого образца.

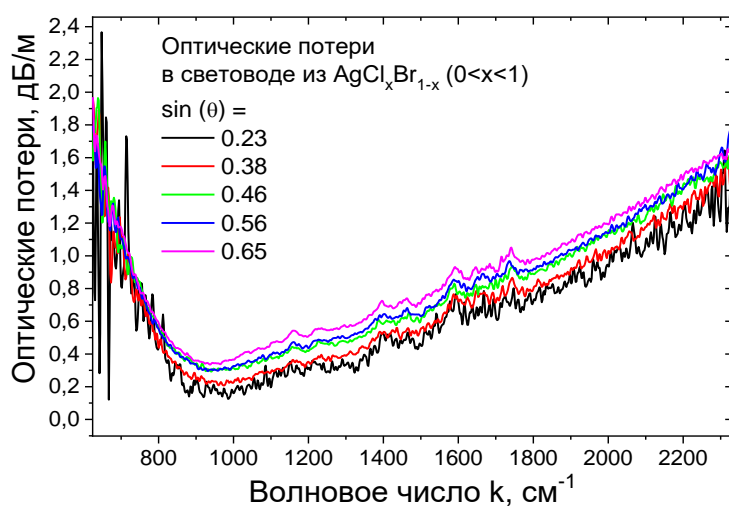
Импульсное магнитное поле приводит к адиабатическому изменению температуры образца на величину ΔT , изменяя излучаемую мощность на величину $\Delta\Phi$. Относительное изменение температуры в таких экспериментах составляет порядка 3%: $\Delta T/T = 10/300 = 0,033$, то есть является малым. Тогда можно считать, что изменение мощности теплового излучения поверхности образца $\Delta\Phi$ будет пропорционально адиабатическому изменению температуры образца ΔT в магнитном поле: $\Delta\Phi \sim \Delta T$.

С некоторыми потерями, зависящими от материала световода и его длины (рис. 2.20а), излучаемая образцом дополнительная мощность будет передана по световоду и попадёт на поверхность детектора – фоторезистора (рис. 2.19б), что вызовет в нем изменение фототока ΔI_ϕ . Известно, что проводимость фотосопротивлений зависит от приложенного напряжения и от освещенности [228]. При сравнительно небольших освещенностях поведение фотосопротивлений подчиняется закону Ома, т. е. при постоянной освещенности сила тока, проходящего через сопротивление, пропорциональна приложенному напряжению. Величина фототока при малых освещенностях, если напряжение питания постоянно, растет пропорционально освещенности; при дальнейшем увеличении освещенности наступает явление насыщения и прямая пропорциональность нарушается (рис. 2.21а). Используемый фоторезистор из CdHgTe осуществляет приём излучения в том же диапазоне длин волн, в котором пропускает световод (рис. 2.21б). Таким образом, изменение фототока в фоторезисторе ΔI_ϕ будет пропорционально изменению мощности теплового излучения поверхности образца $\Delta\Phi$: $\Delta I_\phi \sim \Delta\Phi$.

В итоге, с некоторыми допущениями, можно констатировать, что изменение фототока в фоторезисторе ΔI_ϕ будет пропорционально адиабатическому изменению температуры образца ΔT в магнитном поле: $\Delta I_\phi \sim \Delta T$.



(а)



(б) (б)

Рис. 2.20. (а) Торец многомодового оболочечного световода из $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) диаметром 1 мм. (б) Зависимость оптических потерь в оболочечном световоде из $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) от угла ввода излучения (числовой апертуры).

Закон смещения Вина устанавливает зависимость длины волны λ_p , на которой спектральная плотность потока излучения чёрного тела достигает своего максимума, от температуры чёрного тела:

$$\lambda_p = a_0 / T \quad (2.5)$$

где $a_0 = 2,892 \times 10^{-3}$ м/К — константа, имеющая численное значение. Согласно закону, длина волны излучения λ_p , при которой энергия излучения абсолютно черного тела максимальна, обратно пропорциональна абсолютной температуре тела T [227]. Эксперименты с использованием ВОДТ проводились вблизи комнатной температуры (300 К), при которой, согласно (2.5), $\lambda_p = 9,6$ мкм. На данном диапазоне световод показывает наименьшие потери мощности (рис. 2.20б), а фоторезистор — среднюю чувствительность (рис. 2.21б).

Материал $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ с содержанием молярной доли теллурида кадмия CdTe $x \approx 0,2$ в настоящее время является базовым материалом для изготовления фотоприемников ИК-излучения, фоточувствительных в окне прозрачности земной атмосферы $8 \div 14$ мкм. В отличие от моноатомных полупроводников Ge, Si, легированных различными примесями (Ge:Hg, Si:Ga, Si:B и др.) и требующими глубокого охлаждения до температур «водородного» и «гелиевого» уровней, $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ обладает собственной проводимостью при охлаждении не ниже 80 К, которое достигается при помощи сравнительно небольших систем охлаждения газокриогенного типа. Последнее открыло возможность изготовления тепловизионных и тепловизионных систем с габаритами и весами, допускающими их размещение на носимых тепловизорах, в тепловых головках самонаведения и в других малогабаритных системах [229]. Используемый в устройстве ВОДТ, охлаждаемый жидким азотом (77 К), фоторезистор из CdHgTe обладал следующими характеристиками:

- 1) Размер чувствительной площадки 1×1 мм (меандр шириной 230 мкм, 4 колена).
- 2) Темновое сопротивление – 400 Ом, рабочий ток смещения – 10 мА.
- 3) Удельная обнаружительная способность на длине волны максимальной чувствительности при частоте измерений 10 кГц – $2,3 \times 10^{10}$ Вт⁻¹·см·Гц^{1/2} (при апертуре 40°).
- 4) Вольтовая чувствительность – 2000 В/Вт.
- 5) Постоянная времени – не более 1 мкс.

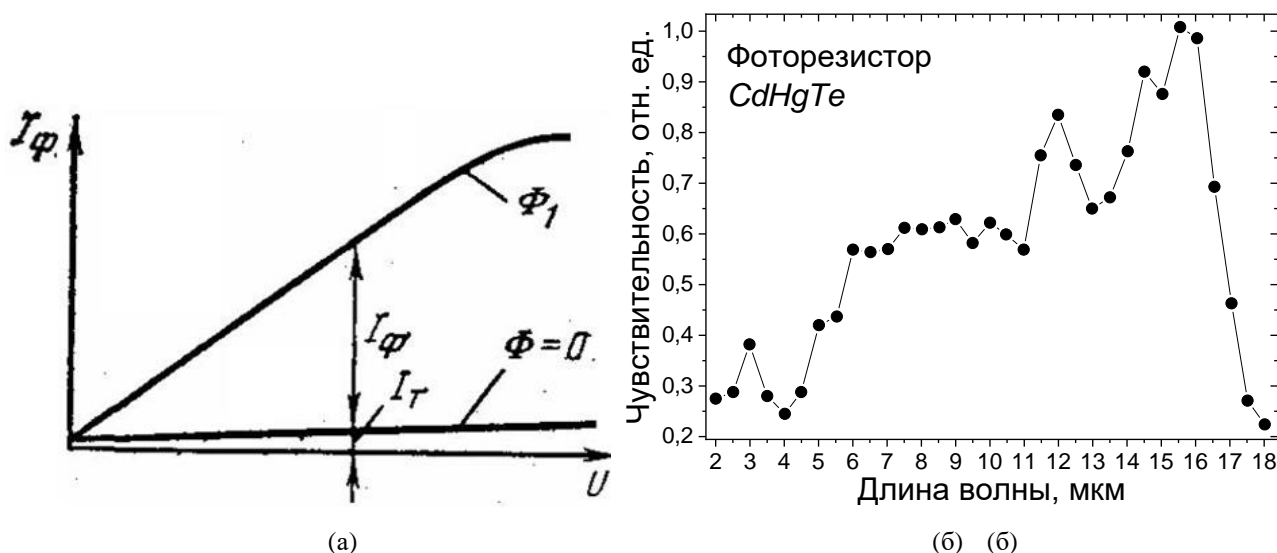


Рис. 2.21. (а) Схематическая зависимость фототока от напряжения и величины лучистого потока в фотосопротивлении (б) Чувствительность фоторезистора из CdHgTe, используемого в качестве детектора, в зависимости от длины волны теплового излучения.

Перед экспериментами в магнитном поле ВОДТ калибровался путём измерения температуры на тонкой полупроводниковой пленке, на которую импульсно подавался электрический ток, эталонным термодатчиком был платиновый терморезистор РТ-100. На рис. 2.22а представлен сигнал с ВОДТ, полученный без использования предусилителя при частоте преобразования АЦП в 32 Гц. Можно видеть, что сигнал с РТ-100 запаздывает и не имеет достаточной глубины по сравнению с ВОДТ, т.е. терморезистор обладает значительной тепловой инерцией. Точность измерения температуры с помощью ВОДТ составила $\pm 0,1$ К.

Пример калибровки ВОДТ на образце Gd при температуре вблизи точки Кюри в переменном магнитном поле 5 кЭ представлен на рис. 2.22б. Калибровка проводилась непосредственно перед экспериментом в сильных импульсных магнитных полях с помощью термопары медь-константан (толщина проводов - 60 мкм), которая была приварена к образцу электродуговой сваркой. Для повышения уровня сигнала термопары использовался усилитель AD8495 с компенсацией потенциала холодного спая, а для сигнала ВОДТ - преусилитель на основе 2-х низкошумных ($1 \text{ нВ}/\sqrt{\text{Гц}}$) инструментальных усилителей AD8429ARZ, схема которого представлена на рис. 2.23. Для записи сигналов на компьютер использовался 14 битный АЦП L-Card E20-10 с полосой пропускания 03,5 МГц и частотой преобразования 1 МГц на канал.

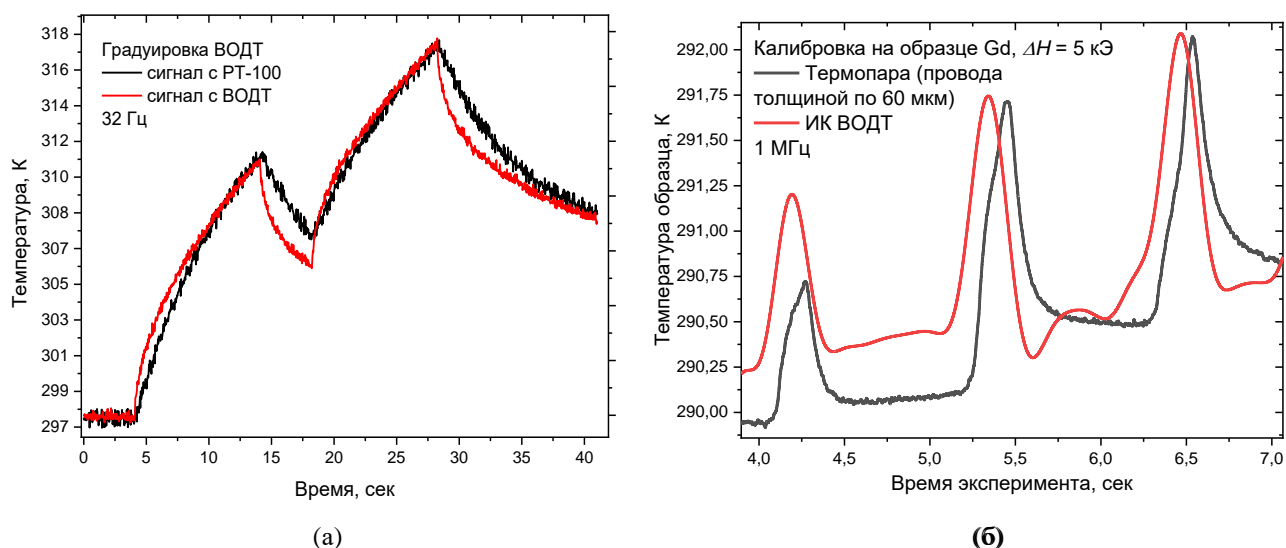


Рис. 2.22. (а) Изменение температуры на тонкой полупроводниковой плёнке, которая подвергается импульсному нагреву электрическим током. Чёрная кривая – данные с РТ-100, красная кривая – данные с ВОДТ без усилителя сигнала. Частота преобразования АЦП - 32 Гц. (б) Изменение температуры образца Gd в переменном магнитном поле 5 кЭ вблизи ФП. Чёрная кривая – данные с термопары, красная кривая – данные с ВОДТ. Частота преобразования АЦП - 1 МГц.

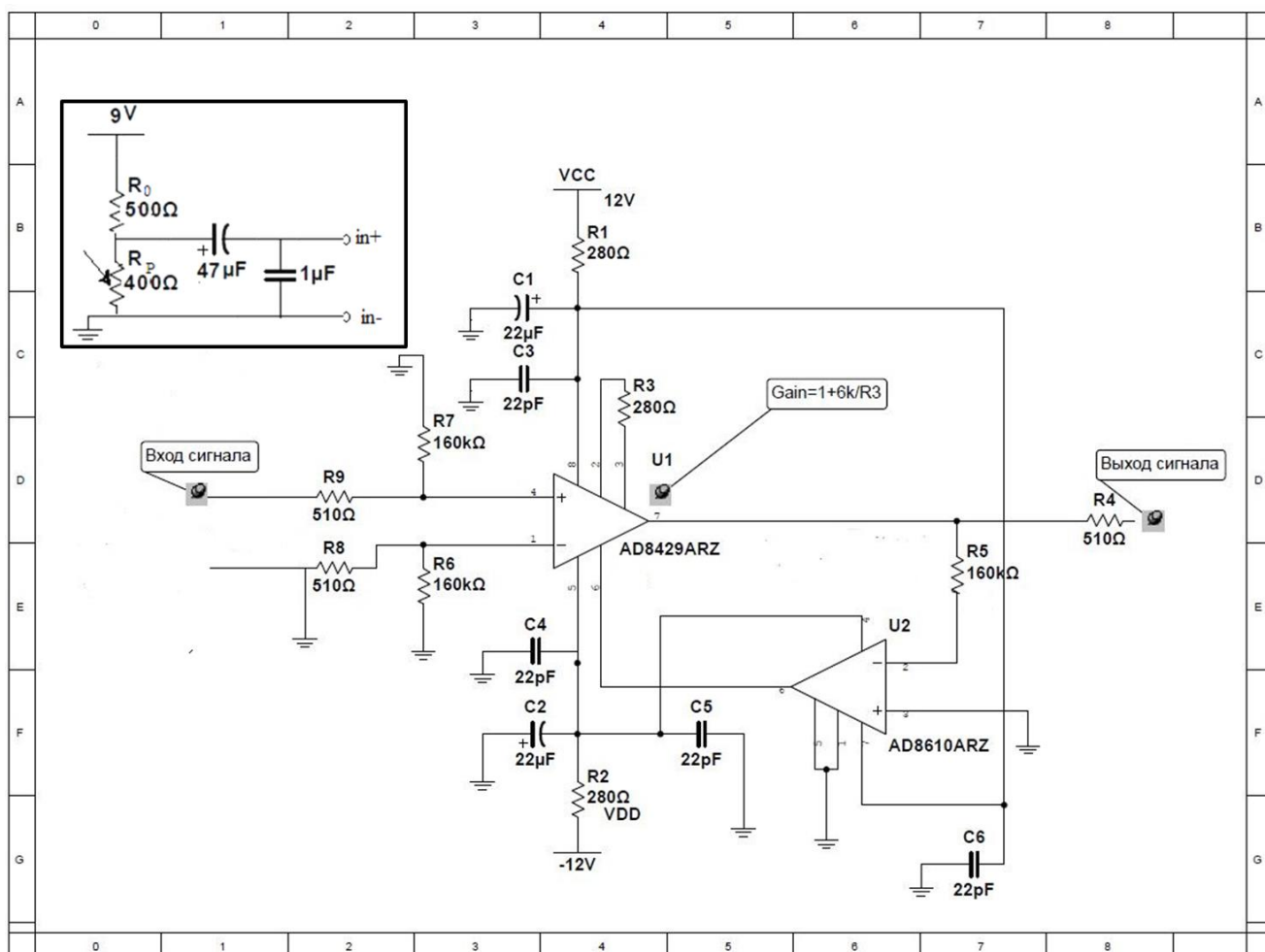


Рис. 2.23. Схема усилителя сигнала с фоторезистора, на врезке – схема входного контура.

2.3.3. Измерение намагниченности индукционным методом

Первые эксперименты по измерению ΔT с помощью ВОДТ проводились в импульсных магнитных полях до 127 кЭ в МЛСМП. Дальнейшие эксперименты по измерению ΔT проводились уже с одновременным измерением намагниченности образцов индукционным методом [230, 231] в импульсных магнитных полях до 85 кЭ в Институте материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий, г. Ханой, Вьетнам (ИМВАНТ) (рис. 2.19в). Система измерительных катушек была выполнена по схеме, представленной на рис. 2.24а. Подробное описание использованной схемы давно в [232], подобные схемы для измерения намагниченности в сильных импульсных магнитных полях приведены в [233, 234].

Несколько усовершенствованная система измерений на основе ВОДТ использовалась для проведения экспериментов по одновременному измерению ΔT и намагниченности в импульсных полях до 40 кЭ в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина, г. Донецк (ДонФТИ). Измерение намагниченности образцов по методу, представленному на рис. 2.24б и описанному в [235].

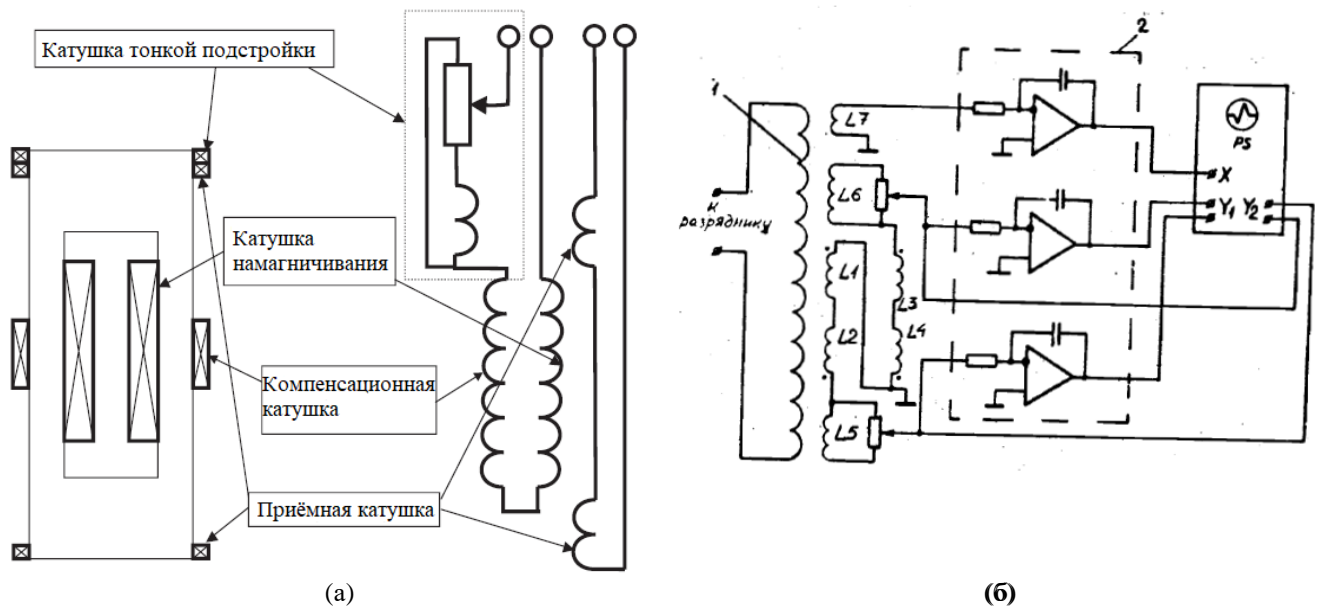


Рис. 2.24. Схемы измерения намагниченности образцов в сильных импульсных магнитных полях индукционным методом, использованные в работе. Подробные описания схем приведены в (а) [232] и (б) [235].

ГЛАВА 3. ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

3.1. ΔT -эффект и намагниченность Gd в стационарном калориметре

В разделе 2.2.1 был описан метод измерения ΔT -эффекта в стационарном калориметре в полях биттеровского магнита. Этот метод был применён к образцу Gd, магнитные свойства которого подробно описаны в разделе 2.1.1. Протокол эксперимента был следующим. Откаченный до низкого вакуума (1 Па) калориметр с образцом Gd внутри помещался в рабочую область биттеровского магнита, и устанавливалась необходимая начальная температура, которая контролировалась терморезистором PT-100. Магнитное поле вводилось и выводилось с постоянной скоростью 2 кЭ/сек.

Результаты измерений ΔT -эффекта при начальной температуре $T_0 = 275$ К в магнитных полях от 5 кЭ до 120 кЭ представлены на рис. 3.1а, максимальное полученное значение составило $\Delta T = 11$ К в поле 120 кЭ [A9, A16]. Аналогично результаты измерений ΔT -эффекта при начальной температуре $T_0 = 298$ К в магнитных полях от 5 кЭ до 120 кЭ представлены на рис. 3.1б, при этом максимальное значение составило $\Delta T = 13,4$ К в поле 120 кЭ. Обращает на себя внимание, что конечная температура образца Gd после каждого цикла включения/ выключения магнитного поля опускается ниже начальной - такое снижение объясняется потерями тепла образцом во время цикла, чего можно избежать, увеличив скорость изменения магнитного поля.

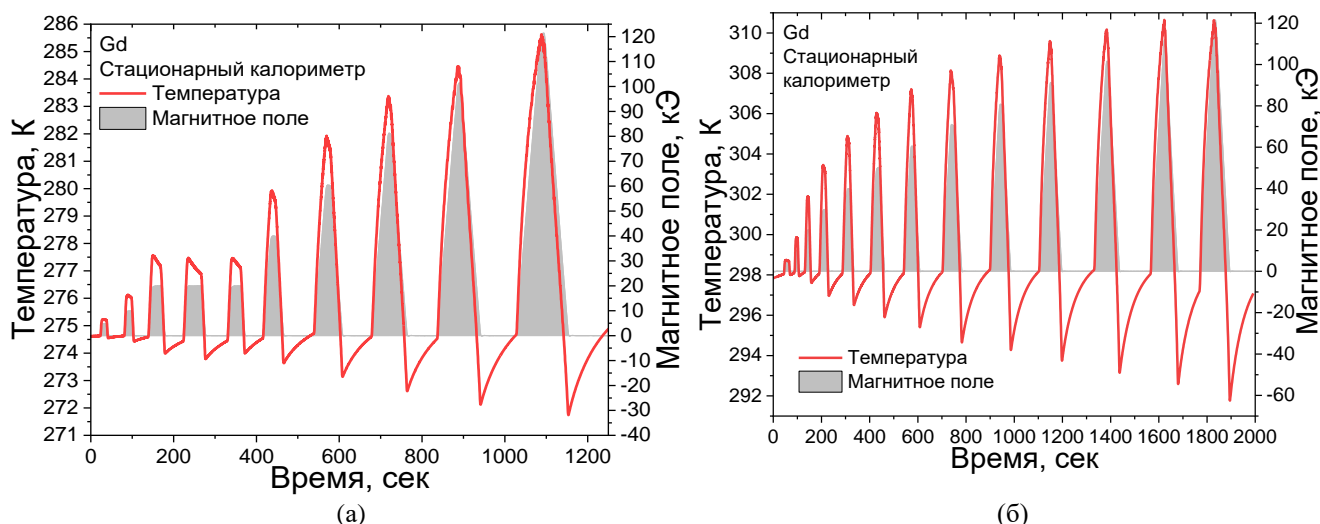


Рис. 3.1. Временная зависимость изменения внешнего магнитного поля (серый фон) и температуры образца Gd (красная кривая) при начальной температуре (а) 275 К и (б) 298 К [A9, A16].

На основе результатов, представленных на рис. 3.1, были построены полевые зависимости $\Delta T(H)$ для разных начальных температур (рис. 3.2а), и те же зависимости - в логарифмических координатах (рис. 3.2б). Линейно аппроксимируя данные на рис. 3.2б, получаем значение степени φ в зависимости $\Delta T(H)$, как угловой коэффициент прямой (1.16), для разных начальных температур. Теоретическое значение при температуре $T_C = 293$ К составляет $\varphi = 2/3$ (1.15), и экспериментальные данные оказались довольно близки к нему: $\varphi(275) = 0,73$, $\varphi(298) = 0,69$,

причём значение ϕ для $T_0 = 275$ К объяснимо выше $2/3$, так как эта температура значительно ниже точки Кюри.

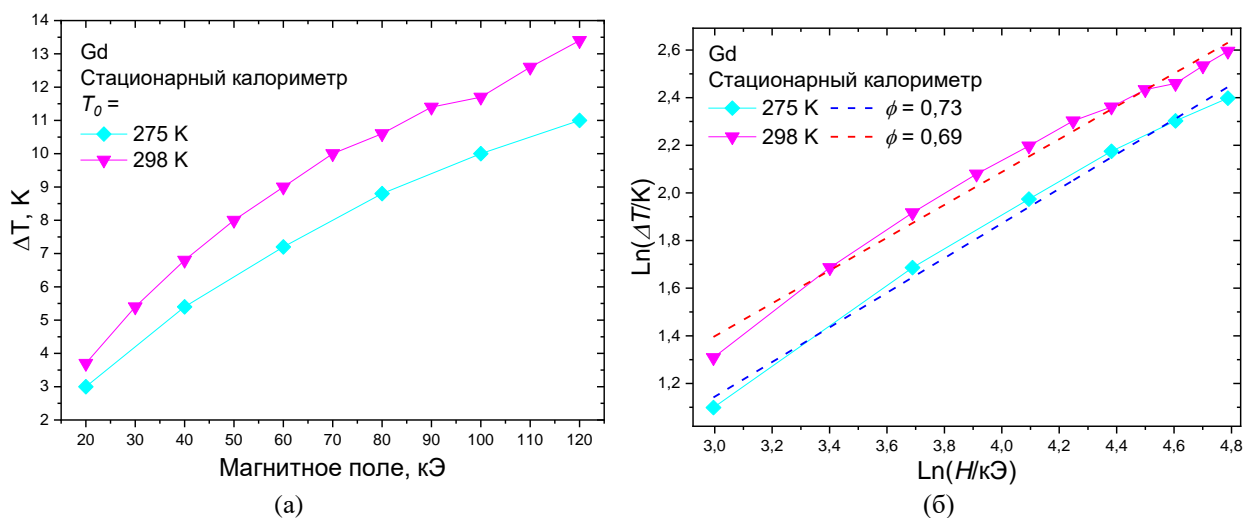


Рис. 3.2. (а) Полевая зависимость изменения температуры образца Gd $\Delta T(H)$ при разных начальных 275 К и 298 К [A9]. (б) То же, в логарифмических координатах.

Одновременно с измерениями ΔT -эффекта в магнитных полях до 30 кЭ проводились измерения намагниченности с помощью двух дифференциальных датчиков Холла (раздел 2.2.2). Кривые $M(T)$, полученные при намагничивании образца Gd в полях до 11 кЭ, 20 кЭ, 27 кЭ (пунктирные линии, рис. 3.3) хорошо укладываются на температурные зависимости намагниченности в разных магнитных полях (полная зависимость - на рис. 2.2а).

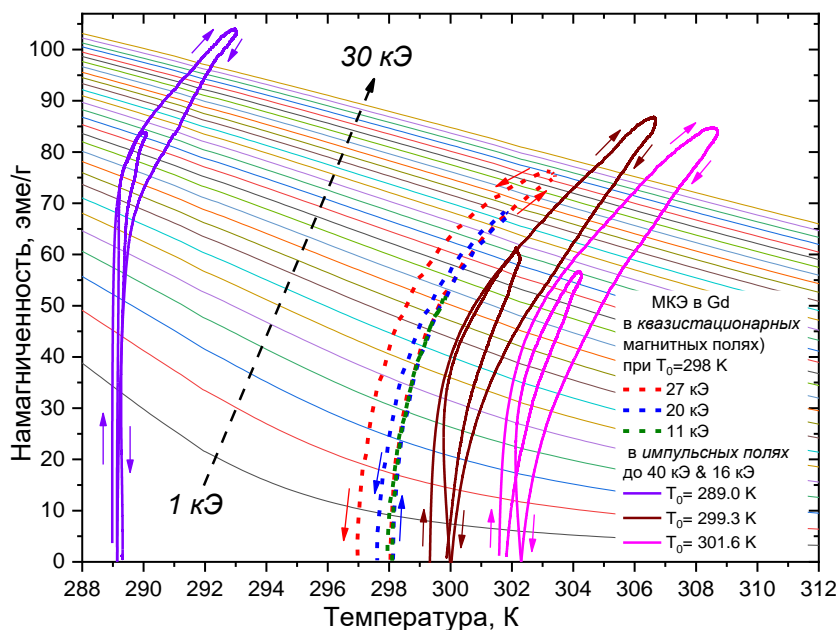


Рис. 3.3. Температурные зависимости намагниченности образца Gd в интервале температур 288-312 К в магнитных полях от 1 до 30 кЭ с шагом 1 кЭ. На кривые намагниченности нанесены результаты одновременных измерений намагниченности и МКЭ в медленноменяющемся (2 кЭ/сек) и импульсном (10 МЭ/сек) магнитных полях.

3.2. ΔT и ΔQ -эффекты в Gd в экстракционном калориметре

В разделе 2.2.1 был описан метод одновременного измерения ΔT и ΔQ -эффектов в полях биттеровского магнита. Этот метод был применён к образцам Gd (раздел 2.1.1) в экстракционном калориметре, то есть протокол эксперимента был следующим. Первоначально устанавливались необходимое магнитное поле в биттеровском магните и начальная температура образцов в калориметре, после чего калориметр опускался в рабочую область магнита и изымался оттуда в течение нескольких секунд. При этом внешнее для образцов магнитное поле изменялось со скоростью до 50 кЭ/сек.

На рис. 3.10а представлены результаты измерения ΔT и ΔQ -эффектов для образцов Gd, находившихся при начальной температуре $T_0 = 293$ К. Ход зависимостей изменения температуры образца 1 с массой $m_1 = 4,779$ г, а также медного блока $M_b = 7,404$ г с приклеенным на него образцом 2 массой $m_2 = 0,565$ г (т.е. $M_b/m_2 = 13,1$) от времени представлены на рис. 3.10а. Серый фон отражает временную зависимость поля $H(t)$ внутри биттеровского магнита в ходе эксперимента, красная и синяя кривые – зависимости изменения температуры $\Delta T(t)$ образца 1, и $\Delta T_b(t)$ - медного блока с образцом 2. Пики ΔT -эффекта отражают моменты помещения образцов в центр поля биттеровского магнита. Максимальное значение $\Delta T = 17,7$ К получено в поле $H = 140$ кЭ при $T_0 = 293$ К. До публикации работы [A2, A5] в литературе не было данных об измерении ΔT в Gd в квазистационарных магнитных полях до 140 кЭ, однако через 2 года после была опубликована работа [236], в которой был получен несколько больший результат $\Delta T = 19,5$ К в $H = 140$ кЭ вблизи точки Кюри.

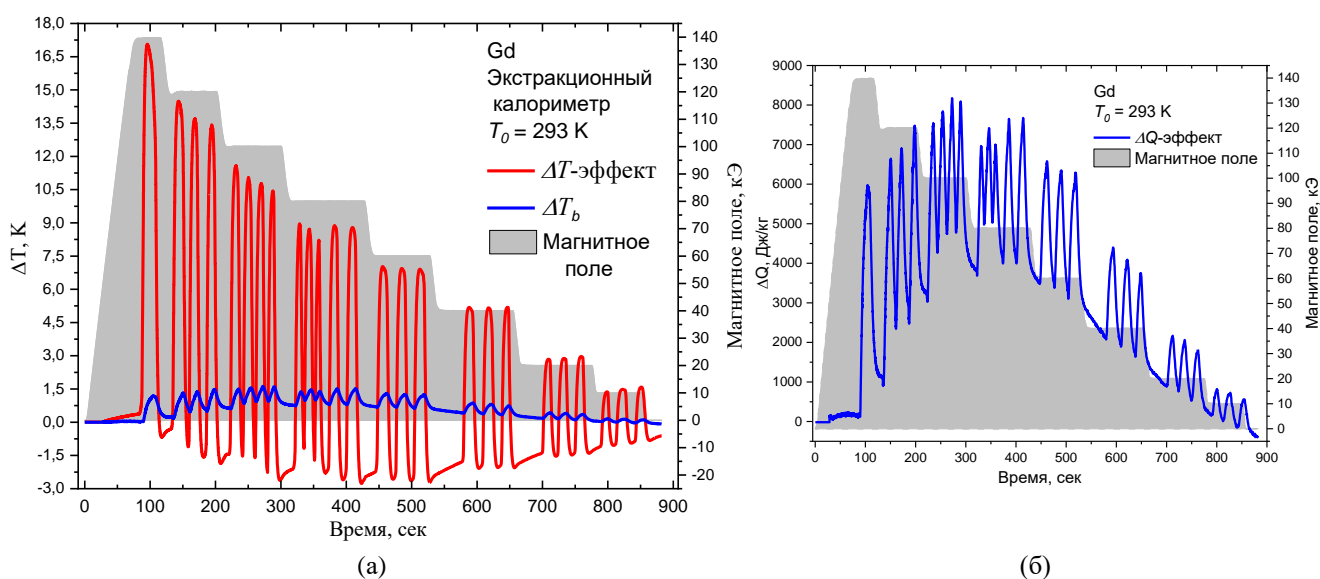


Рис. 3.4. (а) МКЭ в Gd вблизи точки Кюри, $T_0 = 293$ К. Временная диаграмма измерения изменения температуры образца 1 (ΔT – эффект) и температуры блока с образцом 2 при внесении/вынесении калориметра в/из поля биттеровского магнита. (б) Рассчитанная по формуле (2.2) зависимость $\Delta Q(t)$ в ходе эксперимента. Изменение магнитного поля внутри биттеровского магнита со временем - серый фон [A5].

Аналогичные экстракционные эксперименты проводились также при начальных температурах 273 К и 297 К. Сводные результаты для ΔT отображены на рис. 3.5а (зелёными звёздами отмечены результаты импульсных экспериментов, которые будут описаны в следующем разделе). Полученные результаты можно сравнить с данными, приведёнными для поликристаллического Gd [237]: $\Delta T = 13,8$ К в поле $H = 70$ кЭ при $T_0 = 292,5$ К в соленоиде с развёрткой поля 10 кЭ/сек, что выше результатов, полученных в экстракционном калориметре (рис 3.5а). Отличие в результатах объясняется различиями в кристаллической структуре и химической чистоте образцов Gd, а также инертностью терморезистора РТ-100.

Для получения зависимости $\Delta T(H)$ результаты с рис. 3.5а были построены в логарифмических координатах (рис. 3.5б). Линейно аппроксимируя получившиеся зависимости по углу наклона прямых находим значение степени ϕ зависимости адиабатического МКЭ от магнитного поля для Gd при разных начальных температурах (1.16). Как известно, теоретическое значение в T_C составляет $\phi = 2/3$ (1.15), однако экспериментальные значения, полученные в экстракционном калориметре, оказались несколько выше: $\phi(273) = 0,85$, $\phi(293) = 0,73$, $\phi(297) = 0,78$. Для сравнения в работе [206] в магнитных полях до 20 кЭ в T_C получено значение $\phi = 0,697$.

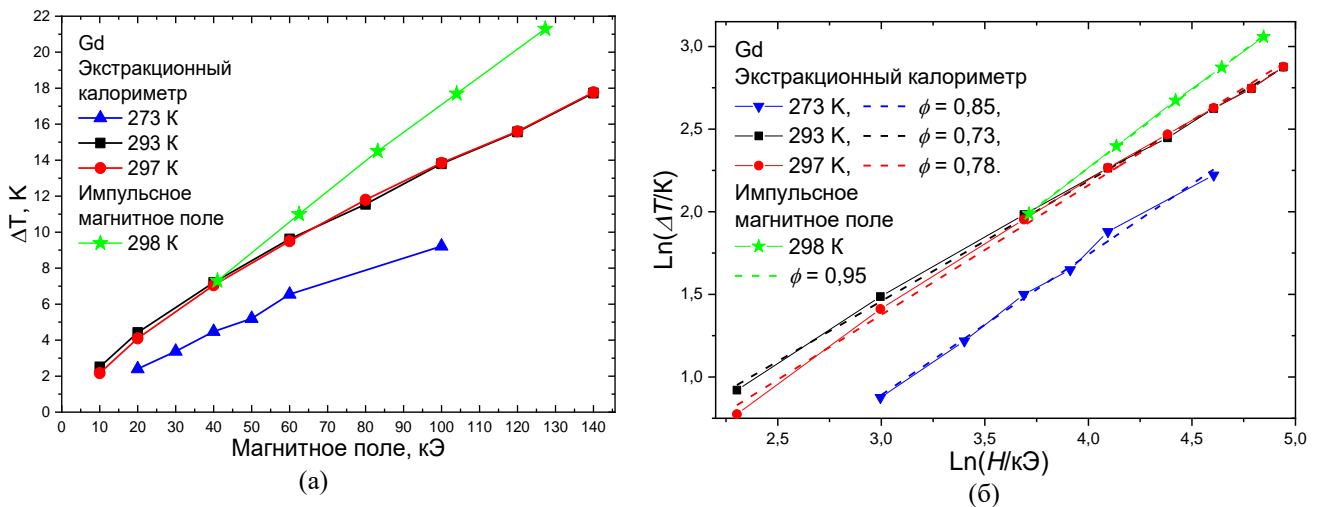


Рис. 3.5. (а) Адиабатическое изменение температуры ΔT в Gd в зависимости от магнитного поля при разных начальных температурах (зелёные звёзды – эксперимент в импульсном поле). (б) Зависимость ΔT от магнитного поля в логарифмических координатах [A3].

Зависимость $\Delta Q(t)$ при $T_0 = 293$ К, рассчитанная согласно (2.2), показана на рис. 3.4б. Полевая зависимость $\Delta Q(H)$ для разных начальных температур 273 К, 293 К, 297 К построена на рис. 3.6а., максимальное значение составило $\Delta Q = 5900$ Дж/кг при $T_0 = 293$ К в поле $H = 140$ кЭ [A5]. Значения ΔQ вблизи точки Кюри при 293 К и 297 К отличаются менее чем на 10 %. Полученные данные по ΔQ -эффекту хорошо согласуются с расчётами, сделанными по теории молекулярного поля в работе [237]: $\Delta Q = 150$ кал/моль = $0,954$ кал/г ≈ 4000 Дж/кг в поле $H = 70$ кЭ, что примерно на 13 % превышает полученные экспериментальные данные. Зависимости $\Delta Q(H)$ для разных температур были построены в логарифмических координатах на

рис 3.6б. Показатели степени n в данных зависимостях, полученные согласно (2.3), будут следующие: $n(273) = 0,95$, $n(293) = 0,76$, $n(297) = 0,76$. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчётами, сделанными в модели среднего поля для Gd в работах [204, 208]: $n = 1$ ниже T_C , $n \approx 0,75$ при $T = T_C$, и $n = 2$ выше T_C . Для наглядности результаты расчётов из работы [208] были приведены на рис. 2.15.

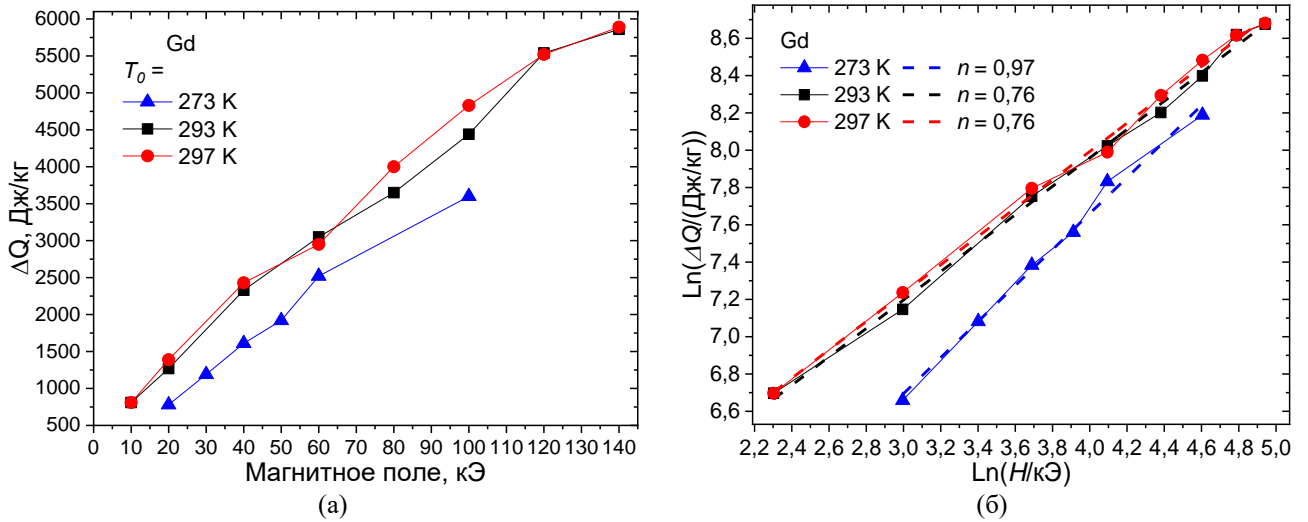


Рис. 3.6. (а) Полевая зависимость ΔQ -эффекта в образце Gd при разных начальных температурах [A2, A5]. (б) То же в логарифмических координатах.

3.3. ΔT -эффект и намагниченность Gd

В импульсных магнитных полях до 127 кЭ

Эксперименты в сильных импульсных магнитных полях проводились на образце поликристаллического Gd, магнитные свойства которого описаны в разделе 2.1.1, имевшем форму диска с диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Первые испытания новой методики для измерения МКЭ в сильных импульсных магнитных полях с помощью ВОДТ, описанной в разделе 2.3.2, проводились в МЛСМП [А8, А18]. Полная длительность импульса магнитного поля была фиксирована и составляла 13 мс, а максимальная величина – 127 кЭ (рис. 3.7а). Результаты экспериментов на образце Gd при начальной температуре $T_0 = 298$ К в полях разной величины представлены на рис. 3.5а (зелёные звёзды). Показано, что для Gd при $T_0 = 298$ К в магнитном поле $H = 127$ кЭ максимальный МКЭ составляет $\Delta T = 21,3$ К (рис. 3.7а). Рассмотрим зависимость $\Delta T(H)$ в данном эксперименте (рис. 3.7б). Обращает на себя внимание разогрев образца за время импульса – конечная температура на ~ 1 К выше начальной. Данное явление объясняется влиянием вихревых токов на образец (раздел 1.3.4), с учётом параметров магнитного поля и геометрии образца оценка (1.34) даст значение дополнительного разогрева $\Delta T_e = 0,33$ К.

В работе [40] на монокристаллическом образце Gd в импульсном поле $H = 75$ кЭ при $T_0 = 295$ К получено значение $\Delta T = 15,5$ К, для сравнения в проведённом эксперименте на поликристаллическом Gd в соответствующем поле получено $\Delta T = 12,6$ К (рис. 3.5а). С учётом особенностей кристаллической структуры и химической чистоты образцов полученный результат можно считать подтверждением достоверности и применимости использованной методики измерения температуры.

Величины МКЭ, измеренные с помощью ВОДТ в импульсном эксперименте, в среднем на 15 % превосходят значения ΔT , измеренные экстракционным способом на образцах Gd из того же слитка в полях биттеровского магнита, где датчиками являлись платиновые терморезисторы РТ-100 (рис 3.5а). Такая разница объясняется тем, что условия импульсного эксперимента ближе к адиабатическим из-за меньшей (на 3 порядка) длительности приложения поля. Дополнительным фактором является использование бесконтактного метода измерения температуры, который полностью исключает потери тепла через датчик. Результаты импульсных экспериментов, построенные в логарифмической шкале (рис. 3.5б), показывают степень $\varphi = 0,95$ (1.16), что превышает теоретическое значение $2/3$ (1.15). Полученный результат можно объяснить, во-первых, тем, что начальная температура эксперимента $T_0 = 298$ К была выше T_C , а, во-вторых, тем, что разложение для свободной энергии Ландау F (1.9), из которого выводится (1.15), записано для квазистатических процессов, а процесс адиабатического намагничивания магнетика в импульсном магнитном поле нельзя считать таковым.

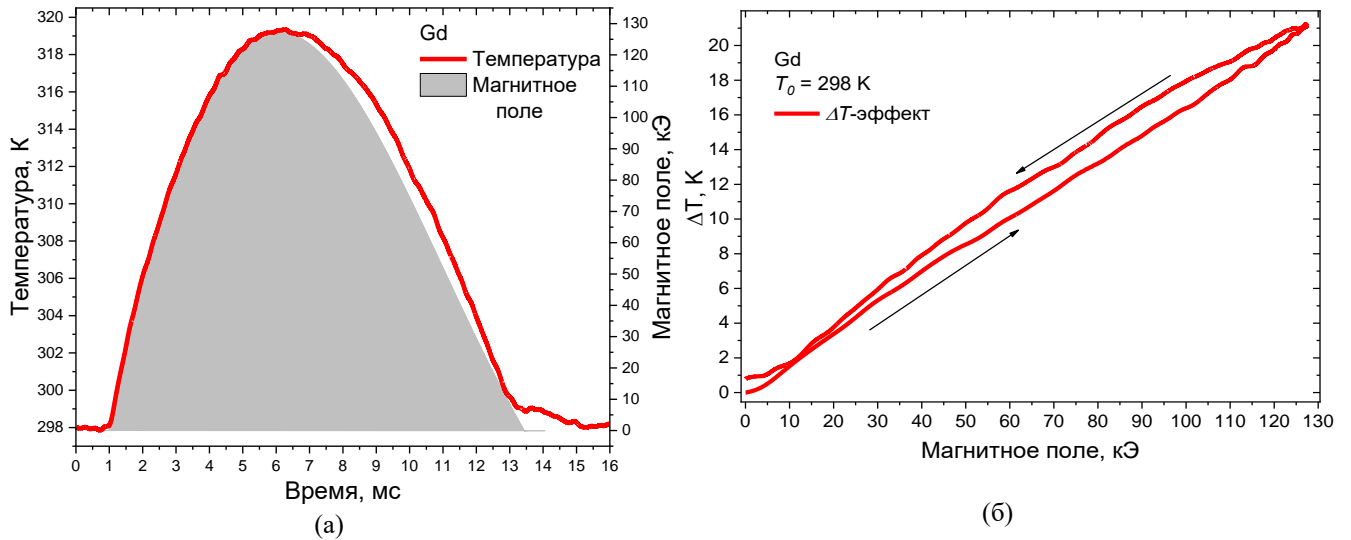


Рис. 3.7. Измерение ΔT -эффекта в Gd с помощью ВОДТ в импульсном магнитном поле до 127 кЭ: (а) временные зависимости температуры (красная кривая) и магнитного поля (серый фон); (б) полевая зависимость ΔT -эффекта при $T_0 = 295$ К, стрелки показывают направление изменения поля [А6].

Дальнейшие испытания новой методики исследования МКЭ в импульсных магнитных полях с помощью ВОДТ проводились в ИМВАНТ [А10]. Главным отличием установки в ИМВАНТ была возможность одновременного измерения ΔT -эффекта с помощью ВОДТ и намагниченности образца индукционным методом (раздел 2.3.3). Магнитный импульс достигал максимальной величины $H = 86$ кЭ, а также помимо основного содержал дополнительный обратный импульс меньшей напряженности - 46 кЭ. На рис. 3.8а представлены временные зависимости изменения внешнего магнитного поля, намагниченности и температуры образца Gd. Магнитное поле и намагниченность меняют знак в ходе эксперимента, в то время как МКЭ вблизи точки Кюри в Gd при нарастании поля всегда положительный. На рис. 3.8б представлены соответствующие полевые зависимости $\Delta T(H)$ и $M(H)$ при $T_0 = 305$ К.

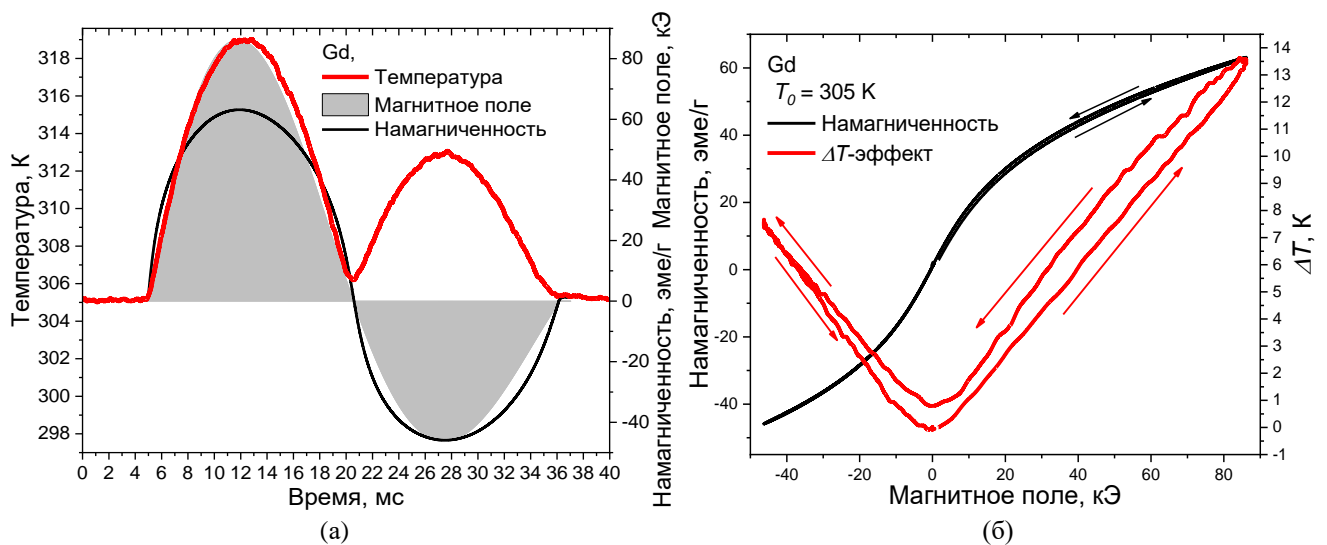


Рис. 3.8. Измерение ΔT -эффекта с помощью ВОДТ и намагниченности Gd в импульсном магнитном поле до 86 кЭ: (а) временная зависимость температуры (красная кривая), намагниченности (чёрная кривая) и внешнего магнитного поля (серый фон); (б) полевые зависимости ΔT -эффекта (красная кривая) и намагниченности (чёрная кривая) при $T_0 = 305$ К, стрелки показывают направление изменения поля [А10].

В дальнейшем ВОДТ применялся для измерения ΔT -эффекта при одновременном измерении намагниченности образцов при разных начальных температурах в импульсном соленоиде в ДонФТИ [235]. На установке в ДонФТИ прямой магнитный импульс имел максимальное значение - 40 кЭ, а обратный – 15 кЭ (рис. 3.9а). Временная зависимость изменения внешнего магнитного поля и соответствующие изменения намагниченности и температуры образца Gd представлены на рис. 3.9а. Согласно им, построены также полевые зависимости $\Delta T(H)$ и $M(H)$ при $T_0 = 301,6$ К (рис. 3.9б).

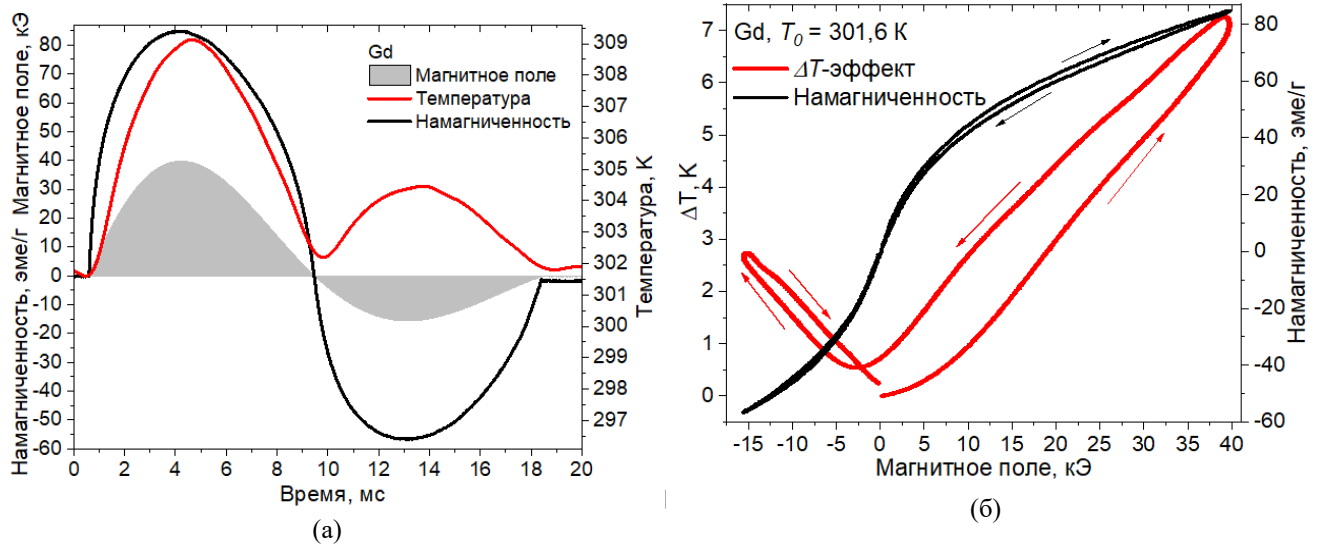


Рис. 3.9. Измерение ΔT -эффекта с помощью ВОДТ и намагниченности Gd в импульсном магнитном поле до 40 кЭ: (а) временная зависимость температуры (красная кривая), намагниченности (чёрная кривая) и магнитного поля (серый фон); (б) полевые зависимости ΔT -эффекта (красная кривая) и намагниченности (чёрная кривая) при $T_0 = 301,6$ К, стрелки показывают направление изменения поля.

Полевые зависимости $M(H)$ и $\Delta T(H)$ образца Gd при разных начальных температурах 289 К, 299,3 К, 301,6 К в импульсном магнитном поле до 40 кЭ показаны на рис. 3.10. Используя эти данные, были построены кривые $M(T)$ и нанесены на температурные зависимости намагниченности в полях до 30 кЭ, полученные с помощью вибрационного магнитометра. (рис. 3.3). Данные $M(T)$, полученные в импульсных полях, хорошо согласуются с температурными зависимостями намагниченности, полученными в стационарных полях, что является хорошим подтверждением применимости новой методики исследования МКЭ с помощью ВОДТ.

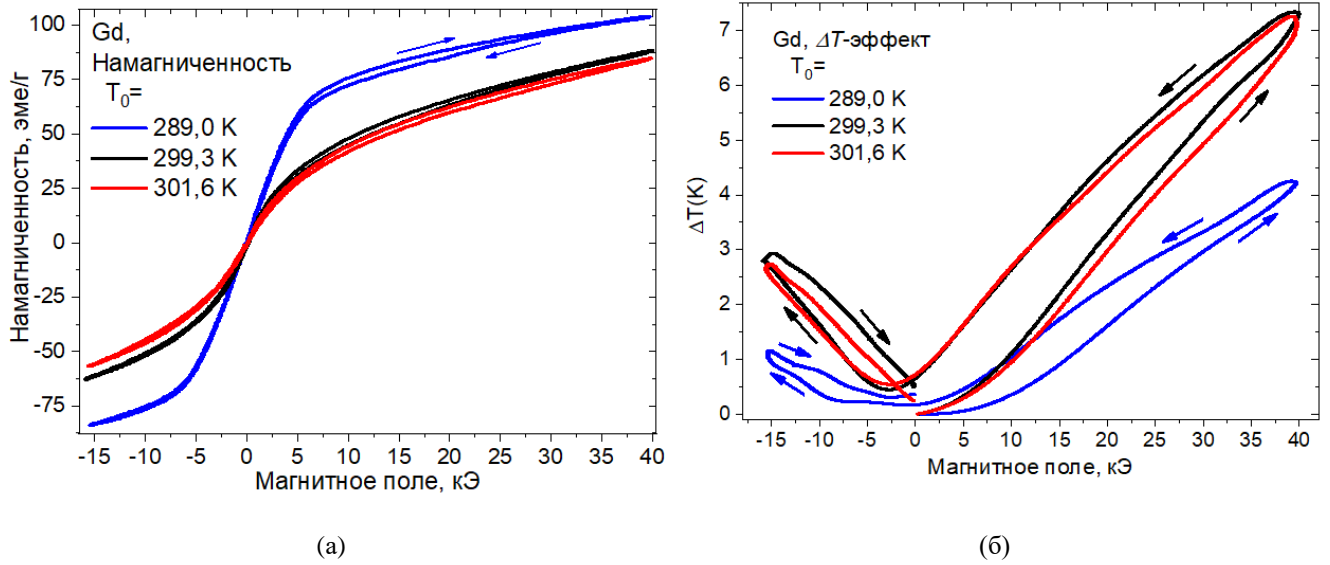


Рис. 3.10. Полевые зависимости (а) намагниченности и (б) ΔT -эффекта в образце Gd при разных начальных температурах выше T_C в импульсном магнитном поле до 40 кЭ.

3.4. Выводы к Главе 3

В Главе 3 представлены исследования свойств образцов чистого Gd, в котором ФП 2-го рода - точка Кюри находится при комнатной температуре, а приложение внешнего магнитного поля при температурах вблизи ФП приводит к сильному МКЭ. На основании представленных в главе результатов были сформулированы следующие выводы:

1) Максимальное значение МКЭ в Gd в адиабатических условиях, полученное при помощи экстракционного калориметра в поле биттеровского магнита $H = 140$ кЭ, составило $\Delta T = 17,7$ К при $T_0 = 293$ К. Максимальное значение МКЭ в Gd в импульсном магнитном поле $H = 127$ кЭ составило $\Delta T = 21,3$ К при $T_0 = 298$ К. Расхождение в результатах импульсных и квазистационарных магнитных полях объясняется следующим:

- В импульсных экспериментах был использован бесконтактный метод определения температуры с помощью ВОДТ, который полностью исключает потерю тепла через датчик путём теплопроводности, и обладает временем отклика не более 1 мкс. В экстракционных экспериментах для определения температуры образцов использовался платиновый терморезистор, через который посредством теплопроводности может отводиться часть тепла от образца, а время отклика составляет не менее 50 мс.

- Полная продолжительность магнитного импульса составляет 13 мс, в то время как эксперимент по экстракции занимал до 15 сек, то есть примерно в 1000 раз дольше. При импульсных исследованиях тепло образца не успевает рассеиваться во внешнюю среду, и таким образом, условия эксперимента будут ближе к адиабатическим;

2) Новый ВОДТ позволяет осуществить прямое бесконтактное измерение температурного отклика образцов с временным разрешением порядка 1 мкс и погрешностью 0,1 К в сильных импульсных магнитных полях, исключая при этом влияние электромагнитных помех на измерительный зонд. Новая экспериментальная методика изучения МКЭ предполагает одновременное измерение температуры и намагниченности образца, что совокупно позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого вещества.

3) Полученные теоретические оценки разогрева образцов токами Фуко сопоставимы с результатами прямых измерений с помощью ВОДТ. В проведённых экспериментах по измерению ΔT -эффекта в Gd с помощью ВОДТ при известных скоростях изменения и значениях магнитного поля максимальное зафиксированное значение величины разогрева образца составило $\Delta T_e = 1$ К в поле 127 кЭ.

4) Адиабатический МКЭ в Gd имеет степенную зависимость от величины магнитного поля. Экспериментально полученные значения степени ϕ вблизи точки Кюри оказались несколько выше теоретического значения $2/3$. В экстракционном калориметре при $T_C = 293$ К

получено значение $\phi = 0,73$, что объясняется тем, что теоретическое значение $2/3$ выведено для случая квазистатических процессов, а адиабатическое намагничивание магнетика строго нельзя считать таковым.

5) Максимальное значение МКЭ в Gd в изотермических условиях, полученное с помощью экстракционного калориметра в поле биттеровского магнита $H = 140$ кЭ, составило $\Delta Q = 5900$ Дж/кг при начальной температуре $T_0 = 293$ К. Показано, что зависимость $\Delta Q(H)$ для Gd имеет степенной вид. Для разных температур показатели степени n будут следующие: $n(273) = 0,95$, $n(293) = 0,76$, $n(297) = 0,76$. Полученные результаты полностью согласуются с теоретическими значениями, полученными для Gd в работах [204, 208]: $n = 1$ при $T < T_C$ и $n \approx 0,75$ при $T = T_C$.

Представленные в Главе 3 результаты исследований были опубликованы в работах [A2, A5, A8, A9, A10, A16, A18], а также вошли в сборники материалов конференций [A22-A26, A28, A31-A39, A42, A43, A45, A48].

ГЛАВА 4. ГИГАНТСКИЙ ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

4.1. ΔT и ΔQ -эффекты в соединении $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ в стационарном калориметре

В разделе 2.2.1 был описан метод одновременного измерения ΔT и ΔQ -эффектов в полях биттеровского магнита. Этот метод был применён к образцам соединения $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ (свойства которого описаны в разделе 2.1.2) в стационарном калориметре, протокол эксперимента был следующим [A4]. Калориметр помещался в рабочую область биттеровского магнита, и устанавливалась начальная температура образцов в калориметре, после чего вводилось/выводилось магнитное поле с фиксированной скоростью 2 кЭ/сек. Температура образца 1 и немагнитного блока из вольфрама, на который был приклеен образец 2, измерялась с помощью платиновых терморезисторов РТ-1000 [201] на постоянном токе. Перед экспериментом была измерена кривая релаксации температуры образцов, и постоянная времени составила ~ 800 сек, что на порядок больше, чем длительность одного цикла включения/выключения максимального магнитного поля 140 кЭ (70 сек). Образец 1 в форме таблетки диаметром $d = 13$ мм и массой $m_1 = 2,340$ г размещался на вставке (рис. 2.14а) с длинной осью, ориентированной вдоль магнитного поля. Образец 2 массой $m_2 = 0,231$ г при помощи теплопроводящего клея приклеивался к вольфрамовому блоку массой $M_b = 10,451$ г (т.е. $M_b/m_2 = 45,2$). Расчёт величины ΔQ -эффекта в магнитном поле проводился по формуле (2.2).

Максимальное значение адиабатического ΔT -эффекта, полученного в образце $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$, составляет $\Delta T = 8,2$ К в поле $H = 140$ кЭ при $T_0 = 314$ К (рис. 4.1а). В литературе известны прямые измерения МКЭ вблизи магнитного изоструктурного ФП на образцах семейства $(Mn_xFe_{2-x})(P_{1-y}Si_y)$ в сравнительно низких магнитных полях до 20 кЭ [145, 146] и импульсных полях до 100 кЭ [149]. Например, в [145] для разных композиций соединения ΔT -эффект составляет 1,7-2,2 К в магнитном поле 11 кЭ, что несколько выше полученных данных. В работе [146] для соединения $Mn_{1.32}Fe_{0.71}P_{0.5}Si_{0.56}$ показано значение $\Delta T = 2,3$ К в поле 19 кЭ, что вполне согласуется с полученными данными. И, наконец, в последней работе [149] на образце соединения $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}Si_{0.55}$ в импульсных магнитных полях 20 кЭ и 100 кЭ получены значения $\Delta T = 2$ К и $\Delta T = 8$ К, соответственно, что, с учётом различий в составах соединений, также хорошо согласуется с представленными результатами (рис. 4.1а).

Экспериментально полученные полевые зависимости ΔT -эффекта для разных начальных температур были построены в логарифмических координатах и представлены на рис. 4.1б. На них можно выделить 2 линейных участка 10-40 кЭ и 40-140 кЭ. При линейной аппроксимации на участке 10-40 кЭ получены следующие значения степени зависимости $\Delta T(H)$: $\varphi(310) = 0,72$,

$\varphi(311) = 1,01$, $\varphi(314) = 1,59$. На линейном участке 40-140 кЭ получено: $\varphi(310) = 0,29$, $\varphi(311) = 0,47$, $\varphi(314) = 0,62$ (рис. 4.1б). Соединение $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ в точке Кюри демонстрирует ФП 1-го рода (рис. 2.5а) с узким гистерезисом, а формула (1.15) выводилась для безгистерезисных ФП 2-го рода, поэтому высокие показатели степени (значительно выше 2/3) в зависимости $\Delta T(H)$ объясняются влиянием структурной подсистемы – большое количество тепла выделяется за счёт изоструктурного магнитоиндуцированного ФП 1-го рода [146]. Изменение показателя степени в поле около 50 кЭ говорит о завершении структурной части ФП – выше этого поля мы наблюдаем вклад только магнитной подсистемы в МКЭ (парапроцесс).

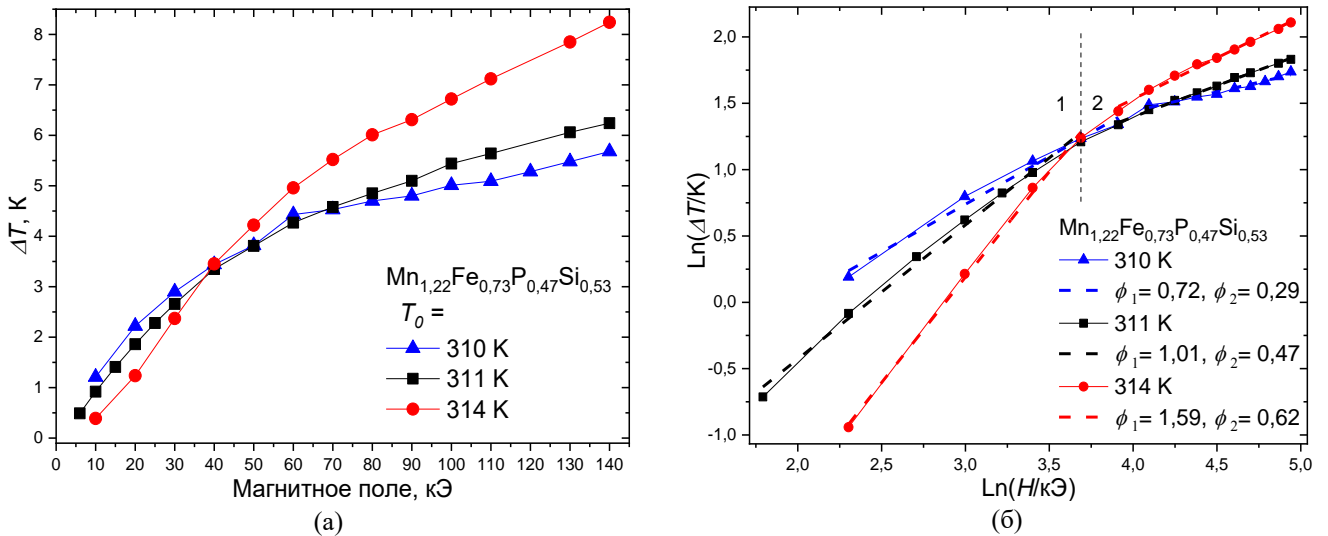


Рис. 4.1. (а) Полевая зависимость ΔT -эффекта в соединении $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ при разных начальных температурах вблизи ФП 1-го рода [А4]. (б) То же в логарифмических координатах. Значения φ обозначены в соответствии с величиной поля - область 1: 10-40 кЭ, и область 2: 40-140 кЭ.

Максимальное полученное в прямом эксперименте значение ΔQ -эффекта в $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ составило $\Delta Q = 6000$ Дж/кг в поле $H = 140$ кЭ при $T_0 = 314$ К (рис 4.2а), что несколько превосходит результаты, полученные в чистом Gd в том же поле ($\Delta Q = 5900$ Дж/кг при $T_0 = 293$ К, раздел 3.2). Этот результат достигнут благодаря вкладу структурной подсистемы в общий МКЭ, однако скрытая теплота ФП 1-го рода в соединении $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ в нулевом магнитном поле составляет большую величину $\lambda = 6200$ Дж/кг (рис. 2.5б), что говорит о неэквивалентности воздействия температуры T и магнитного поля H на ФП 1-го рода в материале (раздел 1.2). Проведённые эксперименты по прямому измерению ΔQ -эффекта в соединениях типа $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-x})(\text{P}_{1-y}\text{Si}_y)$ до сих пор остаются уникальными [А41].

Считая, что диссипативные эффекты в эксперименте слабы и $\Delta Q = \Delta S \cdot T$, можно принять, что $\Delta Q \sim H^n$ (раздел 2.2.1). Построим зависимости $\Delta Q(H)$ в логарифмических координатах для определения показателя степени n (2.3). Показатели степени при разных температурах оказались следующие: $n(310) = 0,66$, $n(314) = 0,50$ (рис. 4.2б). Как было показано теоретически в работе [203] для сплавов с редкоземельными компонентами в точке Кюри: $\Delta S \sim H^{2/3}$, однако там же отмечается, что для зонных магнетиков будет выполняться соотношение $\Delta S \sim H^{1/2}$, как,

например, в Ni вблизи точки Кюри [238]. Можно заключить, что ΔQ в соединении $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ при начальной температуре в точке Кюри ($T_F = 310,5$ К, рис 2.5) подчиняется закону $2/3$ аналогично сплавам редкоземельных металлов, а при температурах несколько выше ФП – закону $1/2$, аналогично зонным магнетикам, однако только в полях выше 20 кЭ (рис. 4.2б).

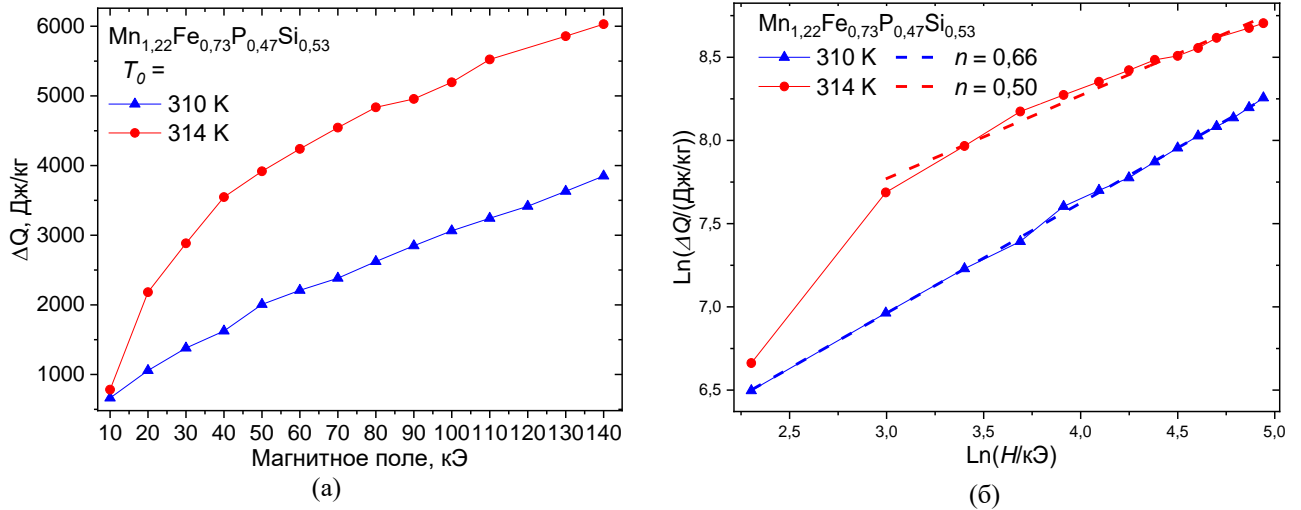


Рис. 4.2. (а) Полевая зависимость ΔQ -эффекта в соединении $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ при разных температурах вблизи ФП 1-го рода. (б) То же в логарифмических координатах. Значение n при $T_0 = 314$ К получено начиная с поля 20 кЭ [A41].

4.2. ΔT -эффект и намагниченность композитного материала на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 300 кЭ

Эксперименты на образцах КМ на основе MnAs, свойства которого описаны в разделе 2.1.2, проводились в лабораториях ЦГДР и ДонФТИ в сильных импульсных магнитных полях. В ЦГДР исследования ΔT -эффекта проводились по методике, описанной в разделе 2.3.1 – датчиком температуры была микротермопара типа T из проводов толщиной 25 мкм, а магнитные поля достигали величины в 300 кЭ. В ДонФТИ исследования ΔT -эффекта проводились с помощью ВОДТ по методике, описанной в разделе 2.3.2, одновременно с температурой измерялась и намагниченность образца индукционным методом (раздел 2.3.3), а магнитные поля достигали при этом 40 кЭ [A20].

Сводные результаты экспериментов по измерению ΔT -эффекта в КМ на основе MnAs при разных начальных температурах вблизи магнитоструктурного ФП 1-го рода в импульсных магнитных соленоидах в ЦГДР (с помощью микротермопары) и ДонФТИ (с помощью ВОДТ) представлены на рис. 4.3. Также на рис. 4.3 для сравнения приведена температурная зависимость ΔT -эффекта в монокристаллическом MnAs в поле биттеровского магнита в 100 кЭ по методике, описанной в разделе 2.2.1.

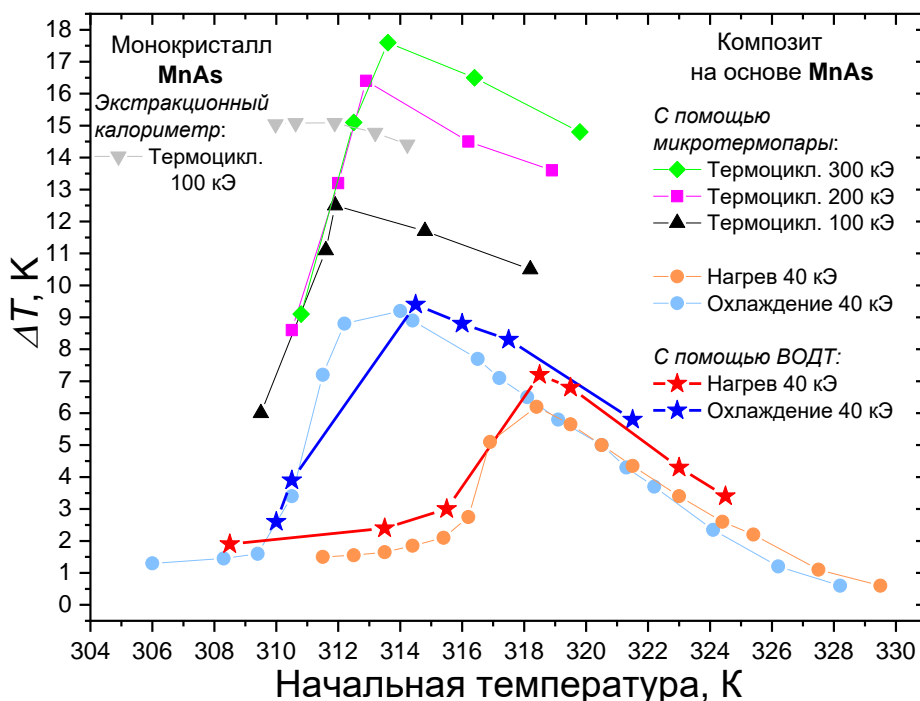


Рис. 4.3. Температурная зависимость ΔT -эффекта в КМ на основе MnAs в импульсных магнитных полях 40, 100, 200, 300 кЭ. Данные в поле 40 кЭ получены при последовательных нагреве и охлаждении с помощью ВОДТ – звезды [A20] и с помощью микротермопары – круги. Данные в полях 100, 200 300 кЭ получены при термоциклировании с помощью микротермопары. Для сравнения приведена температурная зависимость ΔT -эффекта в монокристаллическом MnAs в поле 100 кЭ при термоциклировании – серые треугольнички [A12]. Термоциклирование – предварительный нагрев до 350 К и последующее охлаждение до нужной начальной температуры.

4.2.1. ΔT в композитном материале на основе MnAs, измеренный микротермопарой

На рис. 4.4а показана развёртка по времени единичного импульса магнитного поля в 40 кЭ импульсного соленоида в лаборатории ЦГДР (серый фон), а также соответствующие изменению поля сигналы с микротермопары (цветные кривые) – ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs при разных начальных температурах от 311,5 К до 329,5 К. Данные кривые были получены при последовательном нагреве образца – после каждого импульса магнитного поля и измерения ΔT , температура образца поднималась, и подавался следующий импульс поля и т.д. Максимальное значение $\Delta T = 6,2$ К было получено при $T_0 = 318,4$ К. Соответствующие полевые зависимости $\Delta T(H)$ представлены на рис. 4.4б, где стрелками обозначено направление изменения магнитного поля.

Аналогичные зависимости представлены на рис. 4.5а – показана развёртка по времени магнитного импульса в $H = 40$ кЭ и сигналы с термопары – ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs при разных начальных температурах от 328,2 К до 306 К, однако данные кривые получены при последовательном охлаждении образца. Максимальное значение $\Delta T = 9,2$ К было получено при $T_0 = 314$ К. Соответствующие полевые зависимости $\Delta T(H)$ представлены на рис. 4.5б, стрелками обозначено направление изменения магнитного поля.

На рис. 4.4а и 4.5а обращает на себя внимание запаздывание максимального значения ΔT на микротермопаре по сравнению с максимумом магнитного поля. Задержка составляет ~ 10 мс и объясняется большим тепловым сопротивлением между микротермопарой и частицами MnAs. Дело в том, что МКЭ возникает внутри частиц чистого MnAs (наполнителя), однако тепло от частиц должно проходить через границы из полимера (связующего), а полимер обладает плохой теплопроводностью, по сравнению с металлическими соединениями. Схематически эта ситуация представлена на рис. 4.6.

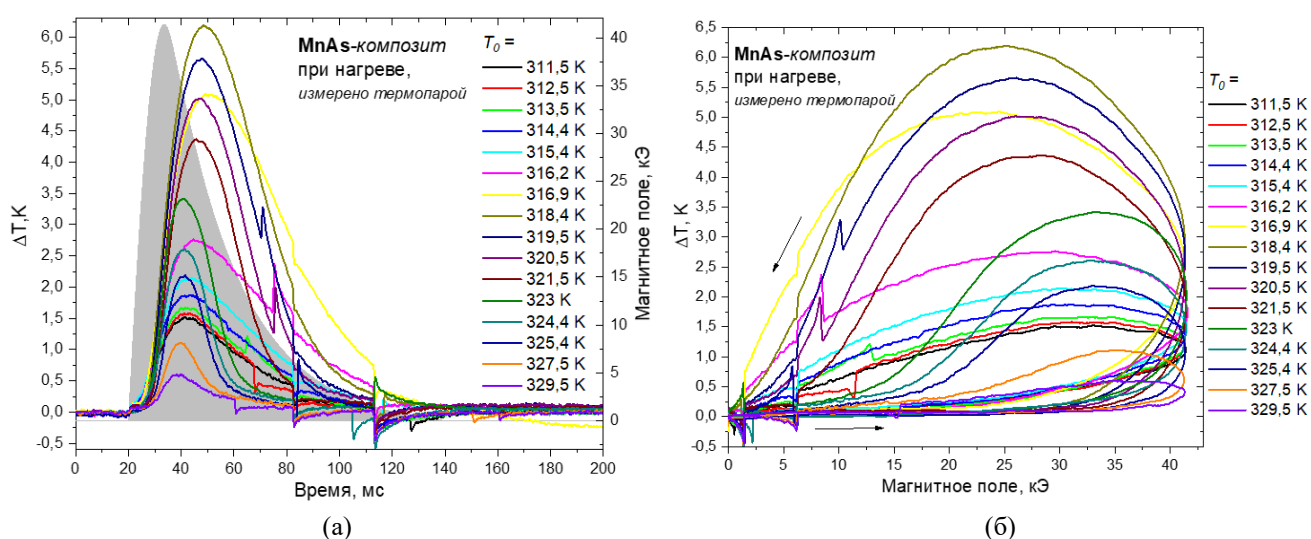


Рис. 4.4. (а) Временные и (б) полевые зависимости ΔT -эффекта в композитном образце на основе MnAs, полученные с помощью микротермопары при разных начальных температурах в магнитном поле 40 кЭ при последовательном нагреве образца. Профиль магнитного поля – серый фон.

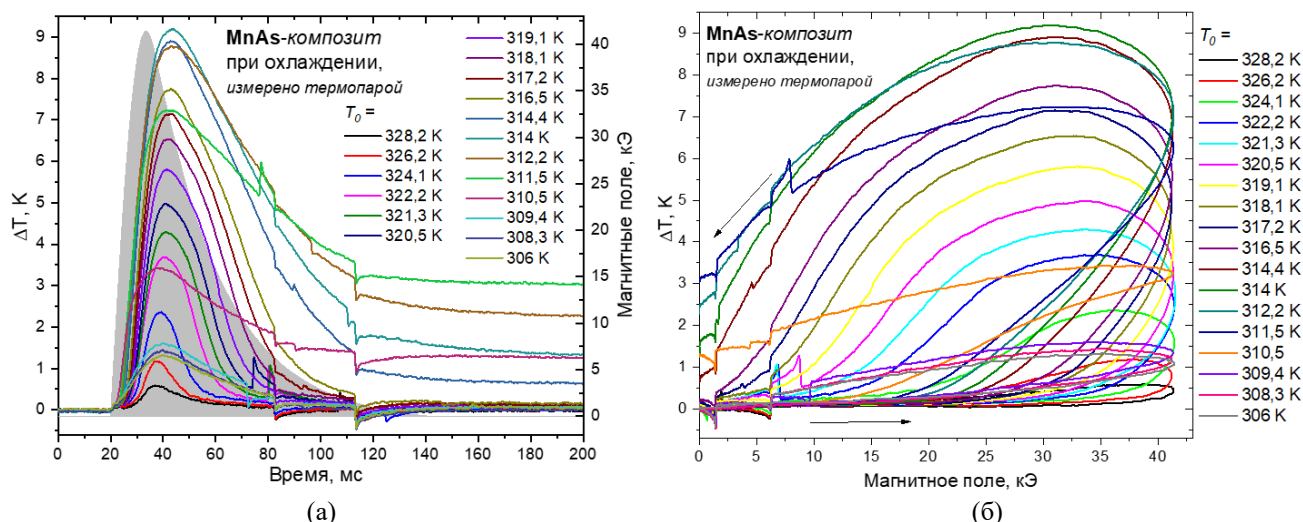


Рис. 4.5. (а) Временные и (б) полевые зависимости ΔT -эффекта в образце КМ на основе MnAs, полученные с помощью микротермопары при разных начальных температурах, в магнитном поле 40 кЭ при последовательном охлаждении образца. Профиль магнитного поля – серый фон.

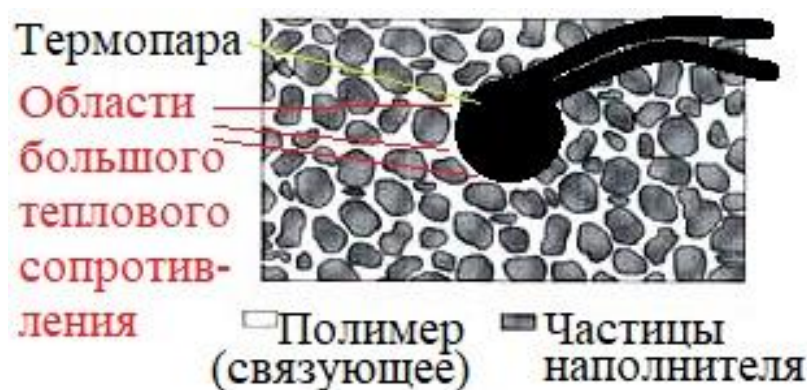


Рис. 4.6. Схематически – измерение МКЭ на поверхности композитного образца с помощью микротермопары. Белые области – связующее, серые – частицы наполнителя.

Сигналы с микротермопары в поле 40 кЭ на рис. 4.4 и рис. 4.5 значительно отличаются по форме: при последовательном нагреве (рис. 4.4) начальная и конечная температуры образца практически совпадают в каждом эксперименте, а при последовательном охлаждении (рис. 4.4) начальная и конечная температуры образца не совпадают, если начальная температура лежит в области магнитного гистерезиса от $P_S = 315$ К до $F_S = 309$ К (рис. 4.5). Подобная необратимость характерна для материалов с магнитоиндуцированными ФП 1-го рода при начальных температурах в области гистерезиса [239-241], а в случае MnAs [137] конечная температура будет выше начальной.

На рис. 4.7а показана развёртка по времени магнитного импульса в $H = 100$ кЭ (серый фон), а также соответствующие изменению поля сигналы с микротермопары (цветные кривые) – ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs при разных начальных температурах от 309,5 К до 318,2 К. Все кривые ΔT получены после термоциклирования: предварительно образец нагревался до 350 К, после чего охлаждался до необходимой начальной температуры. Максимальное значение $\Delta T = 12,5$ К было получено при $T_0 = 311,9$ К, что вполне соотносится с результатами, полученными на монокристаллическом образце MnAs в таком же по величине магнитном поле

также при термоциклировании: $\Delta T = 15$ К (рис.4.3). Из-за термоциклирования пиковое значение ΔT получено при более низкой начальной температуре, чем при последовательном охлаждении в поле 40 кЭ (сводные данные, рис. 4.3), что объясняется меньшим количеством зародышей ФМ фазы MnAs после предварительного нагрева. Полевые зависимости $\Delta T(H)$ представлены на рис. 4.7б, стрели указывают направление изменения поля.

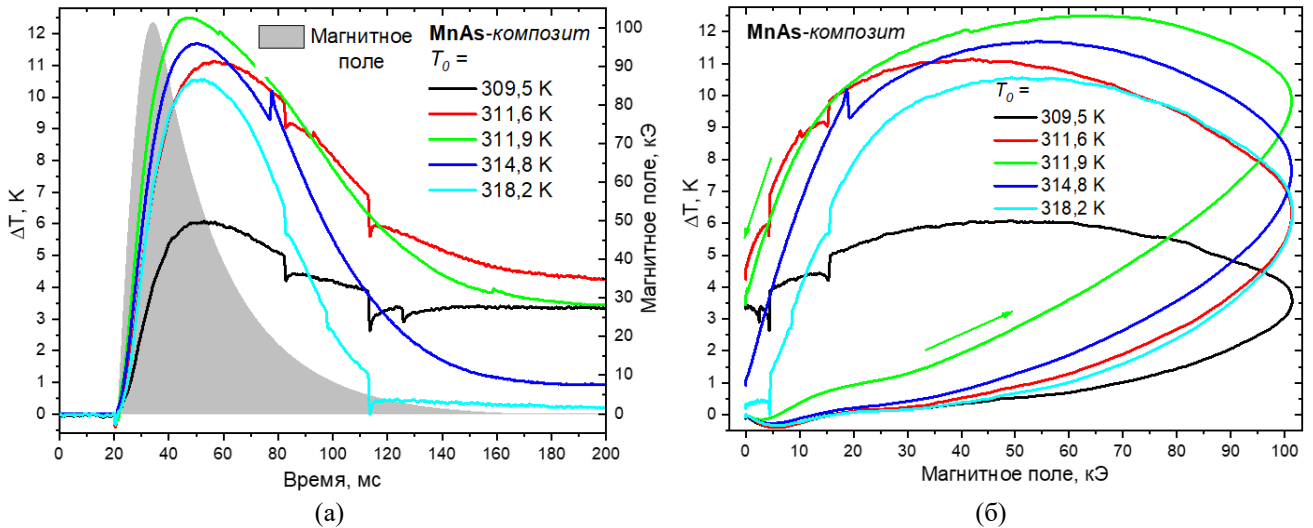


Рис. 4.7. (а) Временные и (б) полевые зависимости ΔT -эффекта в композитном образце на основе MnAs, полученные с помощью микротермопары при разных начальных температурах после термоциклирования (предварительного нагрева до 350 К) в магнитном поле 100 кЭ. Профиль магнитного поля – серый фон.

На рис. 4.8а показана развёртка по времени магнитного импульса в $H = 200$ кЭ (серый фон), а также соответствующие изменению поля сигналы с микротермопары (цветные кривые) – ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs при разных начальных температурах от 310,5 К до 318,9 К. Все кривые ΔT получены после термоциклирования: предварительно образец нагревался до 350 К, после чего охлаждался до необходимой начальной температуры. Максимальное значение $\Delta T = 16,4$ К было получено при $T_0 = 312,9$ К. Пиковое значение ΔT в поле 200 кЭ получено при более высокой начальной температуре, чем в поле 100 кЭ (сводные данные, рис. 4.3), что объясняется сдвигом ФП 1-го рода в магнитном поле. Полевые зависимости $\Delta T(H)$ представлены на рис. 4.8б, где стрелками обозначено направление изменения магнитного поля.

На рис. 4.9а показана развёртка по времени магнитного импульса в $H = 300$ кЭ (серый фон), а также соответствующие изменению поля сигналы с микротермопары (цветные кривые) – ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs при разных начальных температурах от 310,8 К до 319,8 К. Все кривые ΔT получены после термоциклирования: предварительно образец нагревался до 350 К, после чего охлаждался до необходимой начальной температуры. Максимальное значение $\Delta T = 17,6$ К было получено при $T_0 = 312,9$ К. Пиковое значение ΔT в поле 300 кЭ получено при более высокой начальной температуре, чем в полях 100 кЭ и 200 кЭ (сводные данные, рис. 4.3), что объясняется сдвигом ФП 1-го рода в магнитном поле. Полевые зависимости $\Delta T(H)$ представлены на рис. 4.9б, стрелки указывают направление изменения поля.

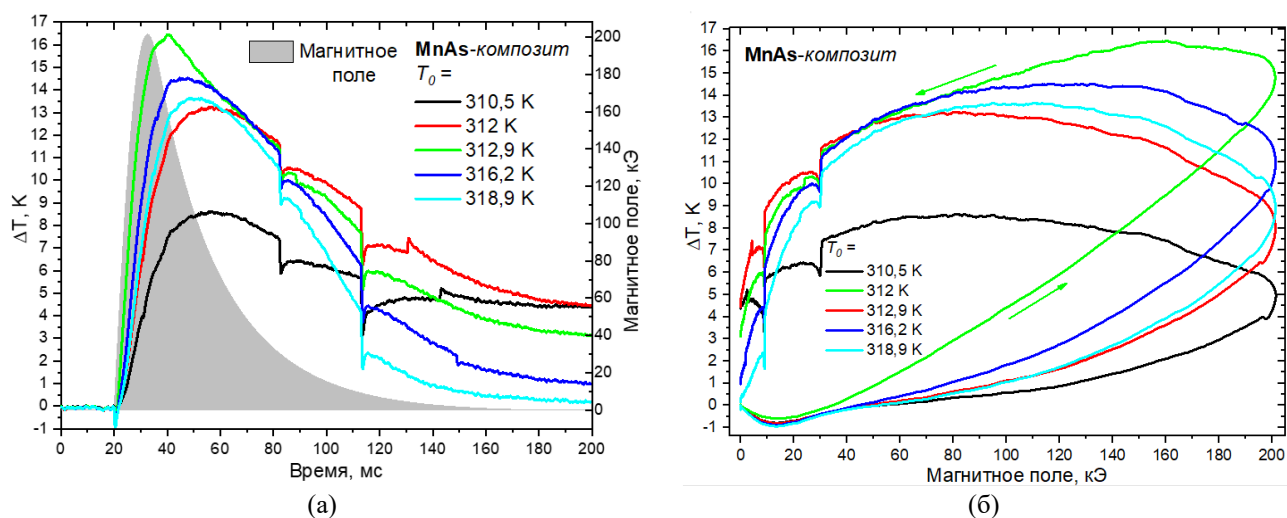


Рис. 4.8. (а) Временные и (б) полевые зависимости ΔT -эффекта в образце КМ на основе MnAs, полученные с помощью микротермопары при разных начальных температурах после термоциклирования (предварительного нагрева до 350 К) в магнитном поле 200 кЭ. Профиль магнитного поля – серый фон.

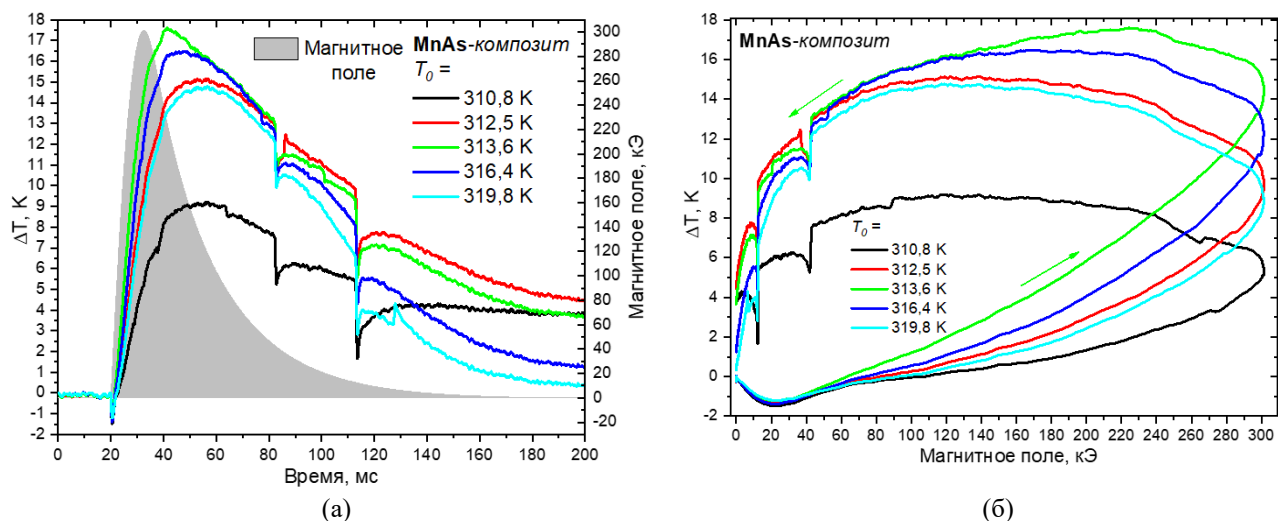


Рис. 4.9. (а) Временные и (б) полевые зависимости ΔT -эффекта в образце КМ на основе MnAs, полученные с помощью микротермопары при разных начальных температурах после термоциклирования (предварительного нагрева до 350 К) в магнитном поле 300 кЭ. Профиль магнитного поля – серый фон.

Полученные в импульсных полях 100, 200 и 300 кЭ (рис. 4.7-4.9) после термоциклирования также, как результаты измерений МКЭ при последовательном охлаждении (рис. 4.5) показывают необратимость магнитоиндуцированного ФП 1-го рода – конечные температуры образца в проведённых экспериментах выше начальных (находившихся в области температурного гистерезиса от $F_F = 300$ К до $P_F = 322$ К).

4.2.2. ΔT в композитном материале на основе MnAs, измеренный бесконтактным методом

На рис. 4.10а показана развёртка по времени единичного импульса магнитного поля импульсного соленоида в ДонФТИ (серый фон) [A20]. Магнитный импульс достигал максимальной величины $H = 40$ кЭ, а также помимо основного содержал дополнительный обратный импульс меньшей напряженности – 15 кЭ. Соответствующие изменению поля сигналы с ВОДТ – цветные кривые – ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs при разных начальных

температурах от 308,5 К до 324,5 К (рис. 4.10а). Данные кривые были получены при последовательном нагреве образца – после каждого импульса магнитного поля и измерения ΔT , температура образца поднималась, и подавался следующий импульс поля и тд. Максимальное в этой серии экспериментов значение $\Delta T = 7,2$ К было получено при $T_0 = 318,5$ К. Соответствующие полевые зависимости $\Delta T(H)$ представлены на рис. 4.10б, где стрелками обозначено направление изменения магнитного поля.

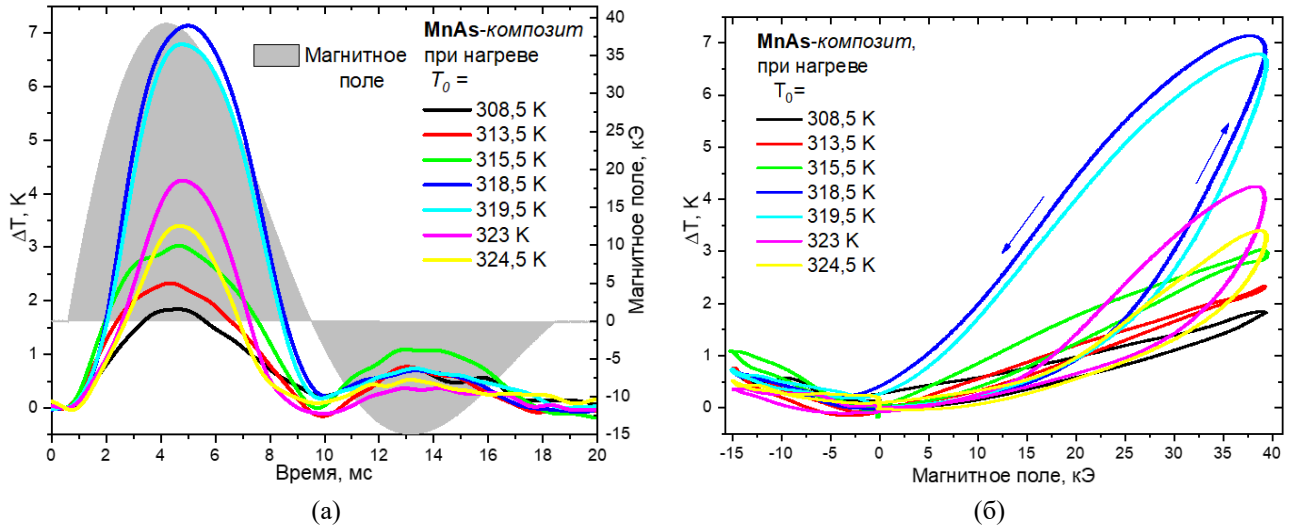


Рис. 4.10. (а) Временные и (б) полевые зависимости ΔT -эффекта в образце КМ на основе MnAs, полученные с помощью ВОДТ при разных начальных температурах в магнитном поле до 40 кЭ при последовательном нагреве образца. Профиль магнитного поля – серый фон.

На рис. 4.11а также показана развёртка по времени магнитного импульса в $H = 40$ кЭ (и обратная полуволна до 15 кЭ), а также соответствующие изменению поля сигналы с ВОДТ – ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs при разных начальных температурах от 321,5 К до 310 К при последовательном охлаждении образца. Максимальное в этой серии экспериментов значение $\Delta T = 9,4$ К было получено при $T_0 = 314,5$ К. Полевые зависимости $\Delta T(H)$ представлены на рис. 4.11б, где стрелками обозначено направление изменения магнитного поля.

Обращает на себя внимание то, что при последовательном нагреве (рис. 4.10) МКЭ обратим – после окончания магнитного импульса температура образца возвращается к начальному значению, а при охлаждении (рис. 4.11) МКЭ необратим – конечная температура выше начальной (кроме $T_0 = 321,5$ К –вблизи границы гистерезиса).

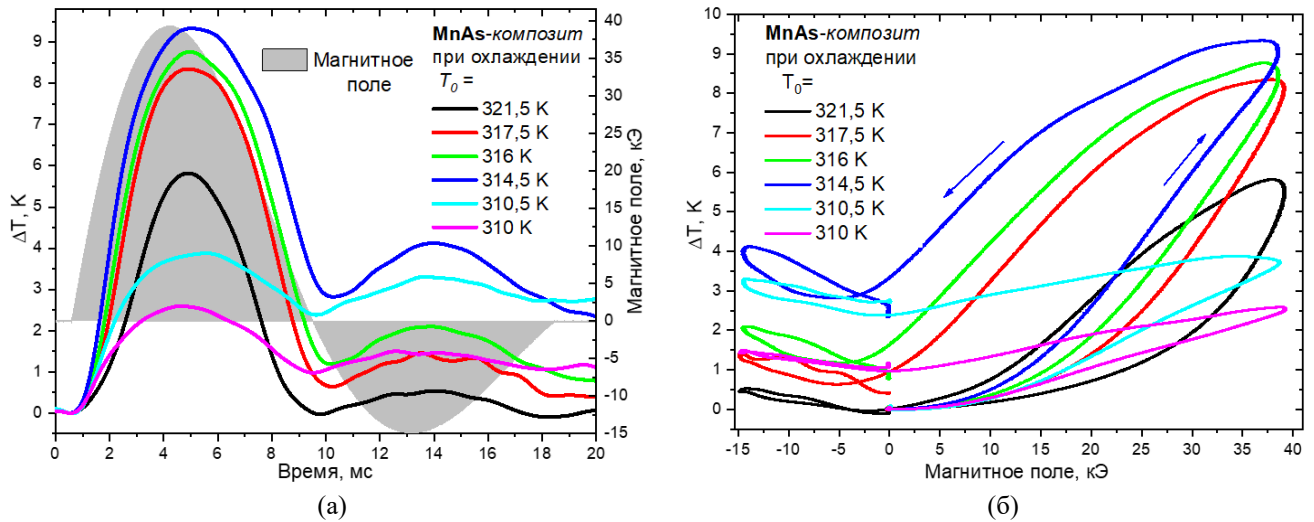


Рис. 4.11. (а) Временные и (б) полевые зависимости ΔT -эффекта в образце КМ на основе MnAs, полученные с помощью ВОДТ, при разных начальных температурах в магнитном поле до 40 кЭ при последовательном охлаждении образца. Профиль магнитного поля – серый фон.

Значения ΔT -эффекта, полученные с помощью ВОДТ (рис. 4.10-4.11) при разных начальных температурах на ~ 1 К выше значений ΔT -эффекта, полученных на том же образце с помощью термопары (рис. 4.7-4.8), подробному сравнению результатов посвящен следующий раздел. Интересно, что на данных, полученных с помощью ВОДТ, также можно видеть отставание по времени пикового значения МКЭ по сравнению с пиком магнитного поля (рис. 4.10-4.11), однако она не велика ~ 1 мс (в 10 раз ниже, чем на данных, полученных с помощью микротермопары (рис. 4.4-4.5)), и объясняется низкой теплопроводностью образца КМ на основе MnAs. Чистый монокристаллический MnAs вблизи ФП имеет невысокую теплопроводность $\kappa = 2$ Вт/(м·К) [242] (для сравнения: $\kappa = 10$ Вт/(м·К) у чистого Gd [242]), а у связующего полимера, входящего в состав КМ на основе MnAs, теплопроводность ещё на порядок ниже 0,27 Вт/(м·К) (поливинилбутираль, см. [243]). Таким образом, тепло от МКЭ, возникающего в частицах чистого MnAs, проходит через тепловое сопротивление в виде связующего полимера, и с некоторой задержкой достигает поверхности, излучающей тепло.

В экспериментах, которые проводились в ДонФТИ, была возможность одновременного измерения ΔT -эффекта и намагниченности образца индукционным методом (раздел 2.3.3). Зависимости намагниченности образца КМ на основе MnAs от магнитного поля до 40 кЭ (с обратным импульсом до 15 кЭ) при разных начальных температурах при последовательном нагреве (а) и охлаждении (б) представлены на рис. 4.12. Используя уравнение (1.36) можно оценить работу магнитного поля δA над образцом за цикл намагничивания/размагничивания по площади петли магнитного гистерезиса. Температурная зависимость δA в поле до 40 кЭ в образце КМ на основе MnAs при нагреве и охлаждении представлена на рис. 4.13в.

На рис 4.13 приведены полевые зависимости ΔT -эффекта и намагниченности при нагреве $T_0 = 318,5$ К (рис. 4.13а) и при охлаждении $T_0 = 314,5$ К (рис. 4.13б). Работа магнитного поля в

этих случаях максимальна и составит: $\delta A = 35$ Дж/кг при нагреве (рис. 4.13а) и $\delta A = 57$ Дж/кг при охлаждении (рис. 4.13б) в импульсном магнитном поле 40 кЭ.

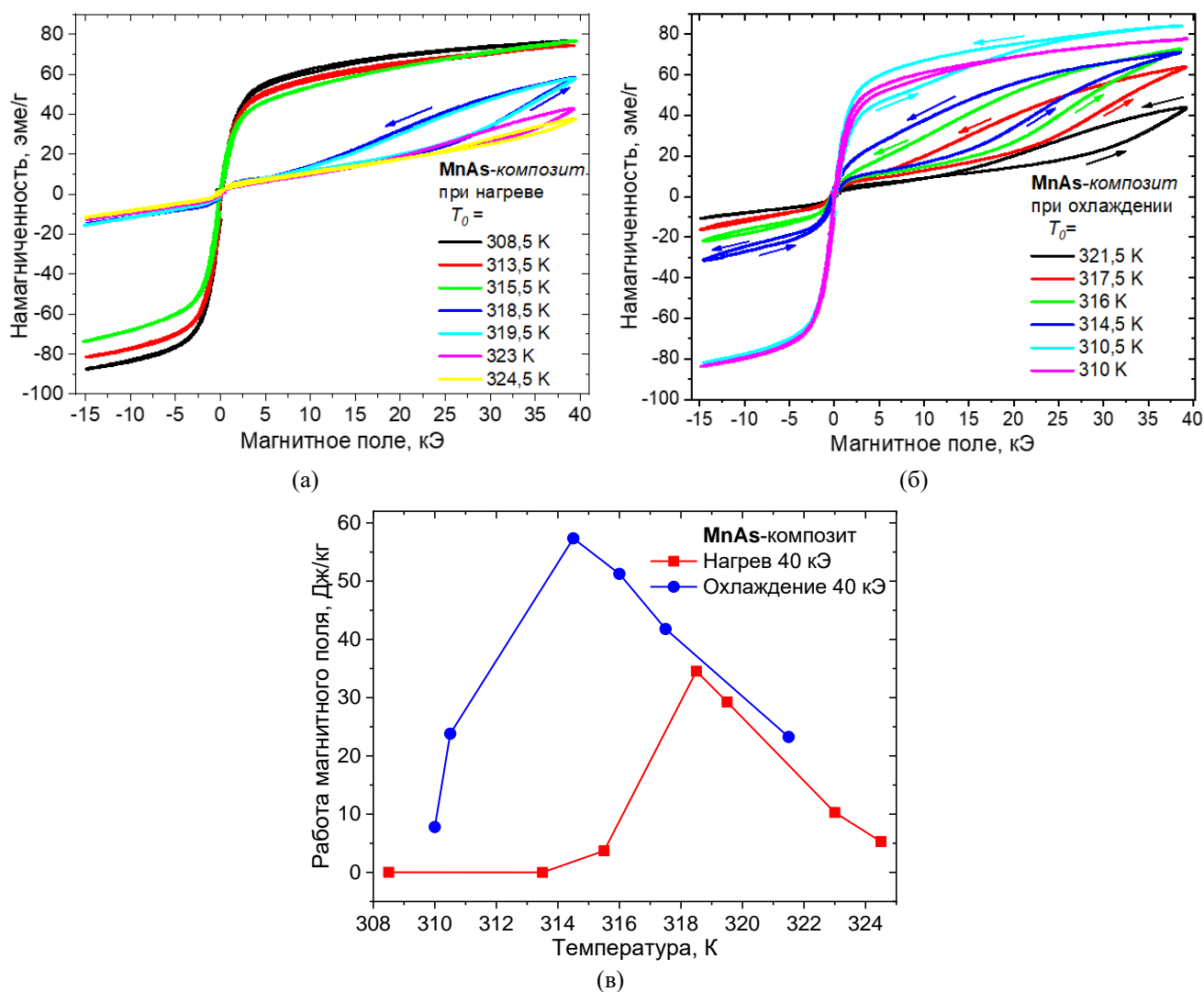


Рис. 4.12. Зависимости намагниченности образца КМ на основе MnAs от магнитного поля до 40 кЭ при разных начальных температурах (а) при нагреве, (б) при охлаждении. (в) Температурная зависимость работы магнитного поля δA до 40 кЭ в образце КМ на основе MnAs при нагреве и охлаждении.

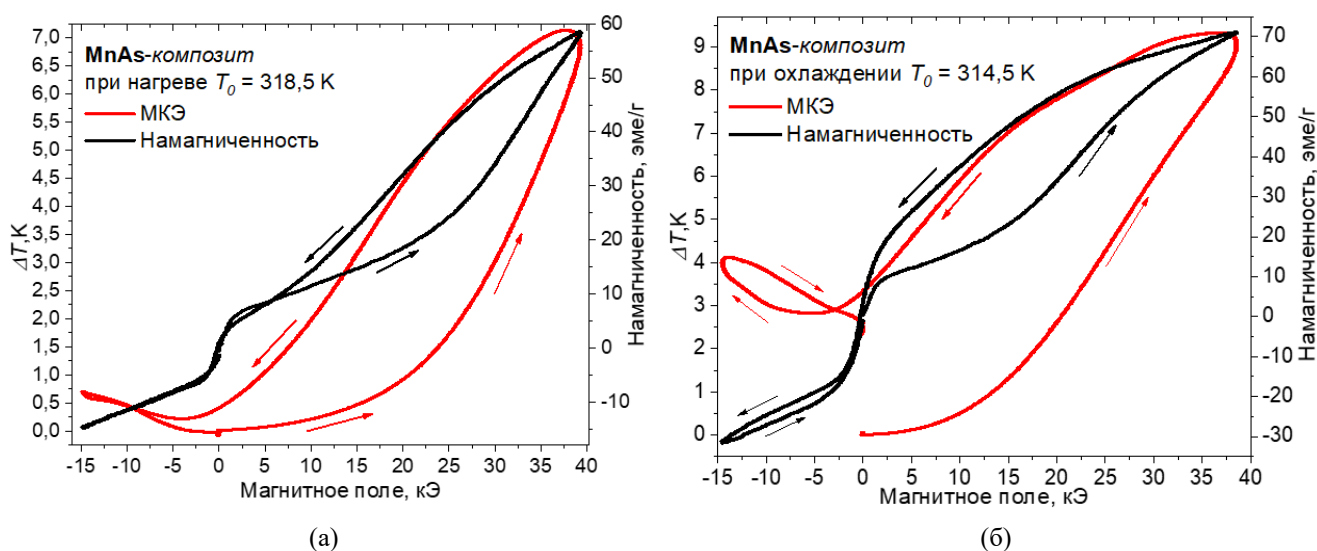


Рис. 4.13. Полевые зависимости ΔT -эффекта, измеренные с помощью ВОДТ, и намагниченности образца КМ на основе MnAs (а) при $T_0 = 318,5$ К при нагреве, (б) при $T_0 = 314,5$ К при охлаждении [A20].

4.2.3. Сравнение результатов измерений ΔT , полученных разными методами

С целью сравнения результатов экспериментов по изучению ΔT -эффекта в образце КМ на основе MnAs в импульсных полях до 40 кЭ, полученных с помощью микротермопары и ВОДТ при близких начальных температурах, на рис. 4.14 приведены временные зависимости изменения магнитного поля в импульсных соленоидах в ЦГДР (тёмно-серый фон) и ДонФТИ (светло-серый фон), а также соответствующие временные зависимости ΔT -эффекта на микротермопаре (чёрная кривая) и ВОДТ (красная кривая). На рис. 4.14а приведены временные зависимости ΔT -эффекта, полученные при нагреве образца при $T_0 = 318,5$ К с помощью ВОДТ и при $T_0 = 318,4$ К с помощью микротермопары, а на рис. 4.14б – при охлаждении $T_0 = 314,5$ К с ВОДТ и $T_0 = 314,4$ К с микротермопары.

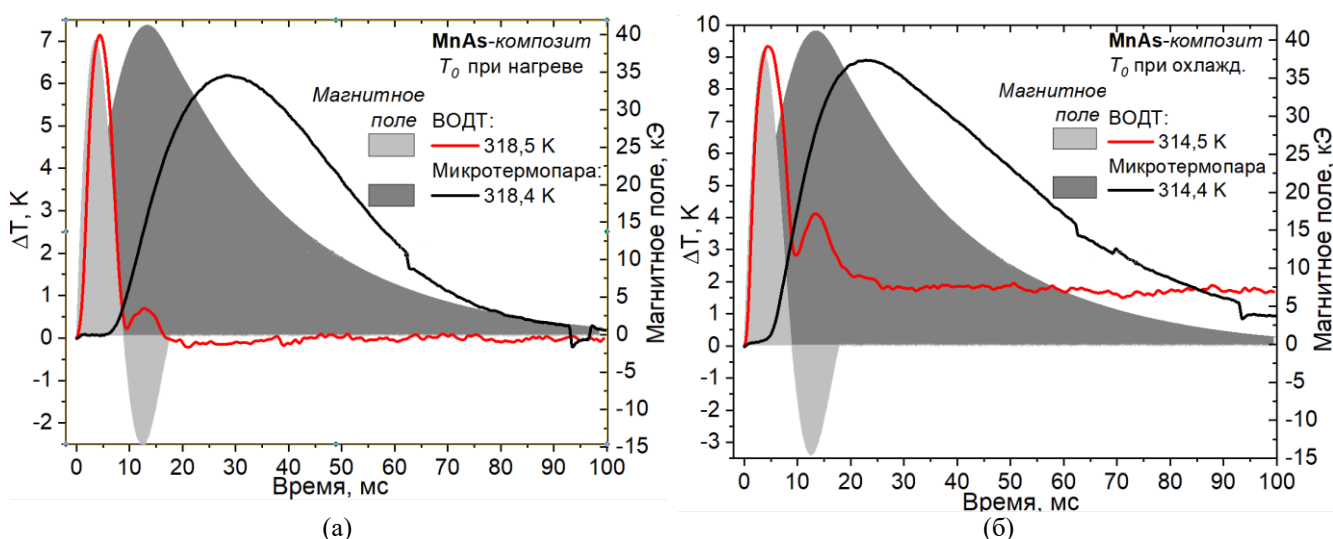


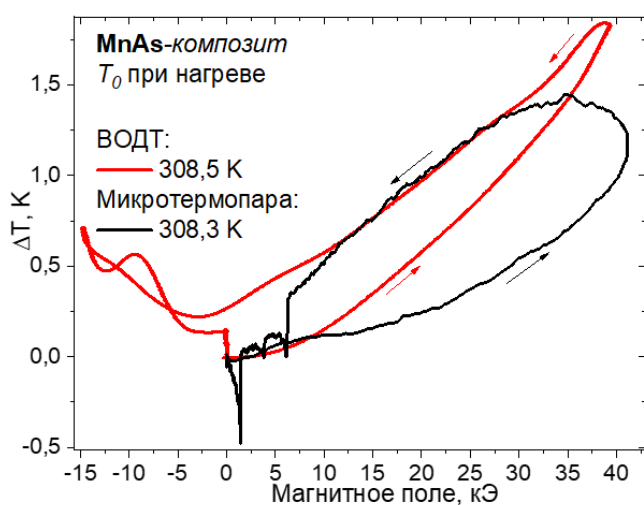
Рис. 4.14. Временные зависимости ΔT -эффекта образце КМ на основе MnAs в магнитных полях до 40 кЭ. Красная кривая – измерено с помощью ВОДТ, чёрная кривая – измерено микротермопарой: (а) при нагреве $T_0 = 318,5$ К и (б) при охлаждении $T_0 = 314,5$ К. Временные профили магнитных импульсов отмечены серым.

Следует отметить, что профили магнитных импульсов в разных соленоидах сильно отличались (рис. 4.14): на соленоиде в ЦГДР (тёмно-серый фон) время нарастания поля до максимума составляет 13 мс, а дальше оно спадает до нуля в течение ~ 100 мс; а на соленоиде в ДонФТИ (светло-серый фон) поле нарастает до максимума за 4 мс, а затем спадает до нуля за 5 мс. Таким образом в экспериментах в ДонФТИ поле нарастало примерно в 3 раза быстрее, а спадало в 20 раз быстрее, чем в экспериментах в ЦГДР, и было практически симметричным. Эти факторы следует учитывать при сравнении результатов измерений ΔT -эффекта.

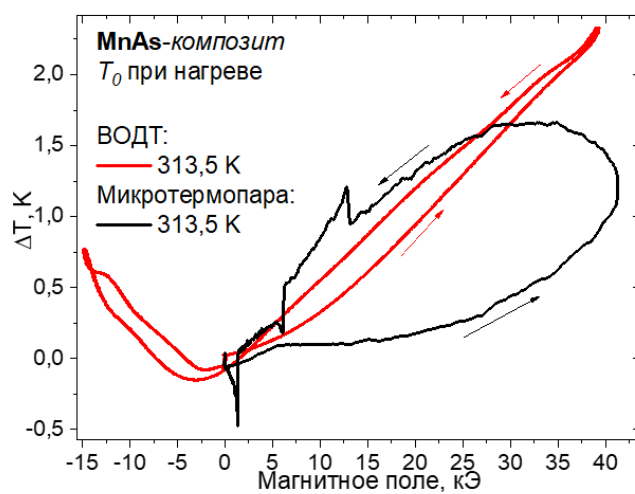
На рис. 4.15 для сравнения приведены полевые зависимости ΔT -эффекта из экспериментов на разных соленоидах при близких начальных температурах. Красные кривые – данные полученные с помощью ВОДТ, чёрные – с помощью микротермопары. В предыдущих разделах уже отмечалось, что пик ΔT -эффекта на микротермопаре отстаёт от максимума поля ~ 10 мс, поэтому на рис. 4.15 мы видим, что максимум ΔT -эффекта соответствует 35-25 кЭ при снижении поля. Выявленная задержка при измерениях с помощью ВОДТ составляет всего 1 мс, таким

образом максимум ΔT -эффекта практически совпадает с максимумом магнитного поля. На всех графиках рис. 4.15а-ж видна существенная задержка сигнала на микротермопаре, по сравнению с ВОДТ, и петля сигнала значительно уширяется из-за этого.

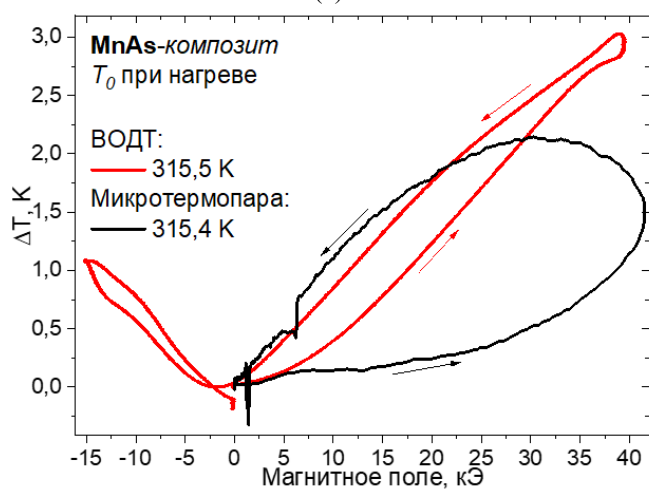
Анализируя полученные данные можно сказать, что задержка сигнала на микротермопаре также зависит от термодинамического состояния образца (начальная температура, протокол измерений), так как свойства бинарного соединения MnAs, такие как теплопроводность [242], удельное электросопротивление [244], теплоёмкость [245-246], в области ФП 1-го рода претерпевают значительные изменения, и это также влияет на сигнал, полученный с помощью микротермопары.



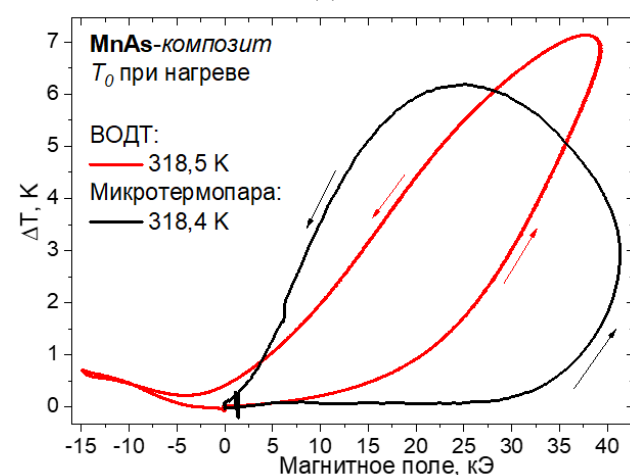
(а)



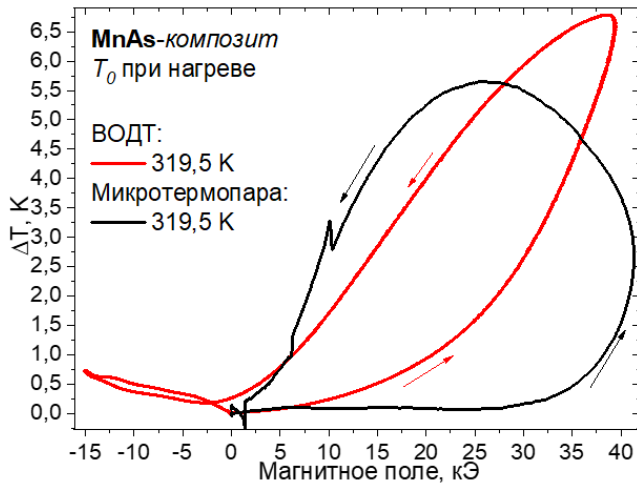
(б)



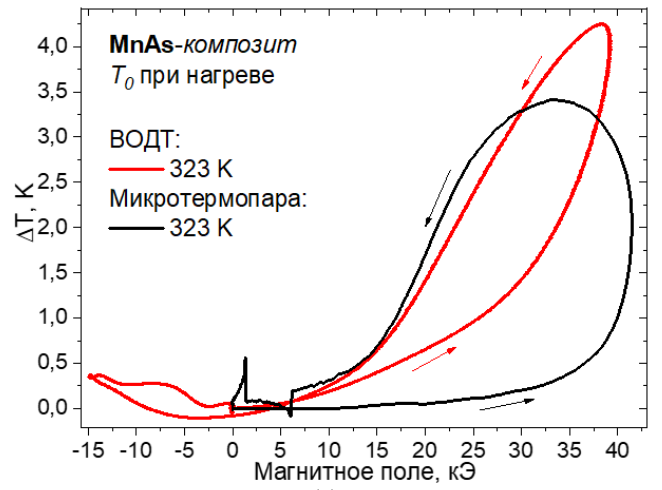
(в)



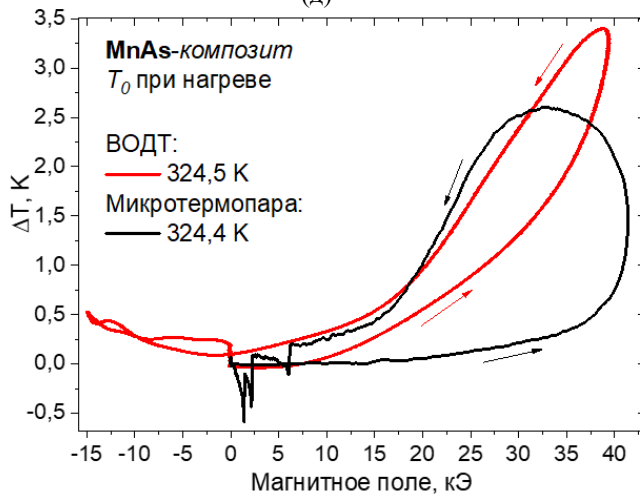
(г)



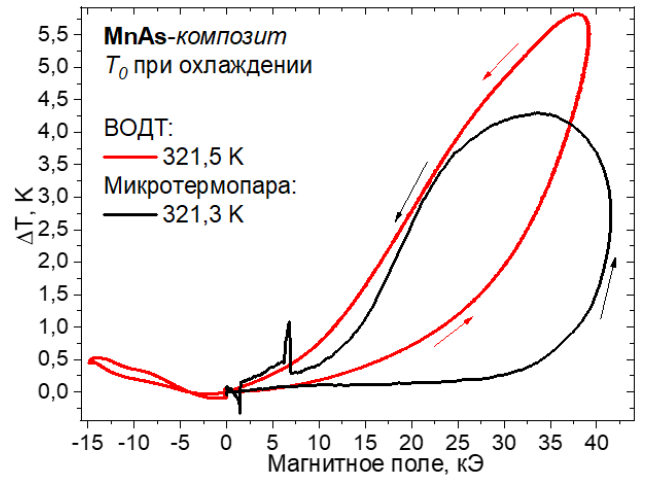
(д)



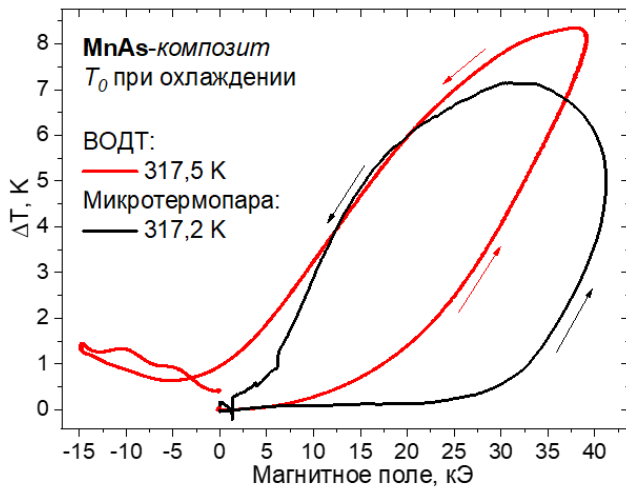
(е)



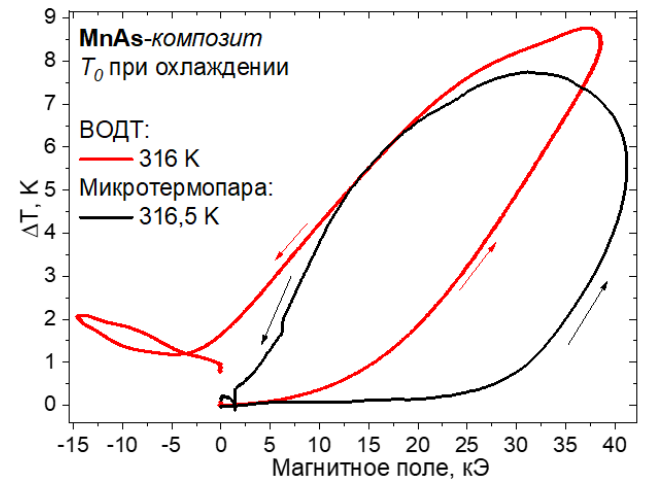
(ж)



(з)



(и)



(к)

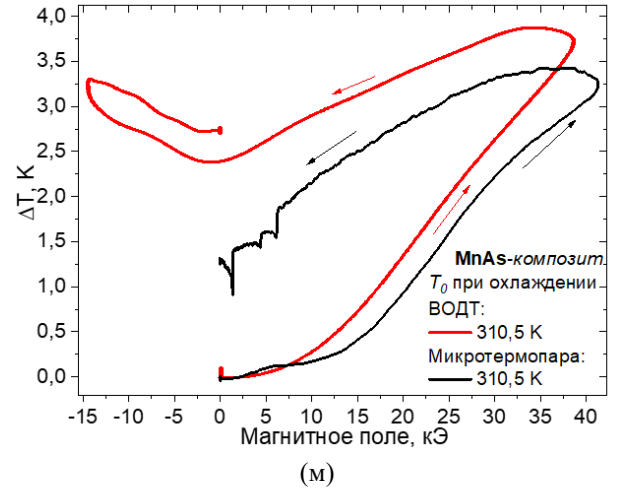
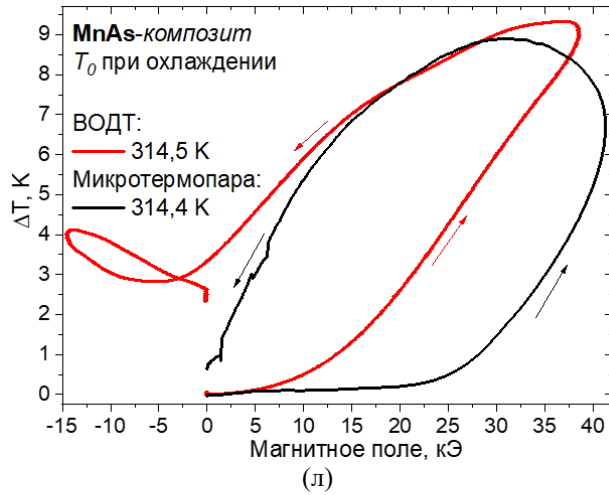


Рис. 4.15. Сравнение результатов измерений ΔT -эффекта в образце КМ на основе MnAs, полученных при близких начальных температурах с помощью ВОДТ (красные кривые) и микротермопары (чёрные кривые) при нагреве (а)-(ж) и охлаждении (з)-(м) в импульсных магнитных полях до 40 кЭ.

4.3. ΔT и ΔQ -эффекты в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ в стационарном калориметре

В разделе 2.2.1 был описан метод одновременного измерения ΔT и ΔQ -эффектов в полях биттеровского магнита. Этот метод был применён к поликристаллическим образцам сплава Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ (свойства которого описаны в разделе 2.1.3) в стационарном калориметре, то есть протокол эксперимента был следующим [A3]. Калориметр помещался в рабочую область биттеровского магнита, и устанавливалась начальная температура образцов в калориметре, после чего вводилось/выводилось магнитное поле с фиксированной скоростью 2 кЭ/сек. Температура образца 1 и немагнитного блока из вольфрама, на который был приклеен образец 2, измерялась с помощью платиновых терморезисторов PT-1000 [201] на постоянном токе. Образец 1 массой $m_1 = 4,299$ г размещался на вставке (рис. 2.14а) с длинной осью, ориентированной вдоль магнитного поля. Образец 2 массой $m_2 = 0,495$ г при помощи теплопроводящего клея приклеивался к вольфрамовому блоку массой $M_b = 10,866$ г (т.е. $M_b/m_2 = 21,95$). Расчёт величины ΔQ -эффекта в магнитном поле проводился по формуле (2.2).

Пример измерения температуры образца 1 и вольфрамового блока показаны на рис. 4.16 – временная зависимость изменения магнитного поля (серый фон): два последовательных включения магнитного поля величиной 140 кЭ, и соответствующие изменения температуры: красная кривая – образца 1, синяя кривая – вольфрамового блока.

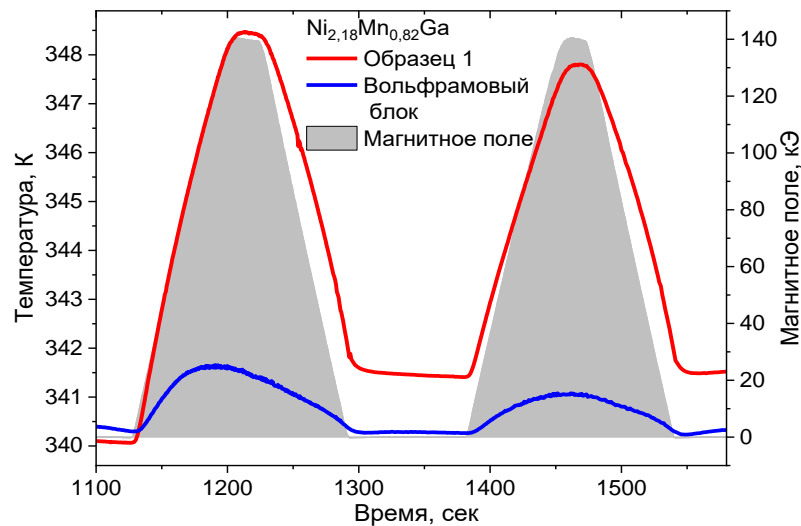


Рис. 4.16. Временной профиль магнитного поля (серый фон) и соответствующие изменения температуры образца 1 (красная кривая) и вольфрамового блока (синяя кривая), к которому приклеен образец 2 [A3].

Сводные данные прямых измерений ΔT -эффекта и значений ΔQ -эффекта, рассчитанных по формуле (2.2), для сплава Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ при разных начальных температурах вблизи ФП 1-го рода в поле $H = 140$ кЭ представлены на рис. 4.17а и 4.17б соответственно. Причём на рис. 4.17 представлено две серии экспериментов, проводившихся с использованием разных протоколов. Синие и голубые точки – это измерения при последовательном нагреве образцов,

т.е. температура образцов перед каждым измерением последовательно повышалась. Тёмно- и светло-зелёные символы – это измерения с предварительным термоциклированием, то есть сначала температура образцов повышалась до 370 К, а затем опускалась вниз до нужной начальной температуры. Такой протокол измерений необходим для уничтожения остаточного мартенсита перед экспериментом и увеличения измеряемого МКЭ. При каждой установленной T_0 проводилось два последовательных включения магнитного поля (на рис. 4.17: квадраты – 1-ое включение, круги – 2-ое).

Значительная разница значений ΔT , ΔQ -эффектов при 1-ом и 2-ом включениях магнитного поля – снижение эффекта, наблюдается при начальных температурах в области температурного гистерезиса между $M_F = 316$ К и $A_F = 350$ К. Это связано с остаточной мартенситной фазой после первого включения/выключения магнитного поля [239, 247]. Прямые измерения ΔT -эффекта показывают большую необратимость магнитоструктурного ФП 1-го рода: максимальное полученное значение $\Delta T = 8,4$ К при первом включении магнитного поля $H = 140$ кЭ, а при втором эта величина уменьшается на 2 К при $T_0 = 340$ К (рис. 4.17а).

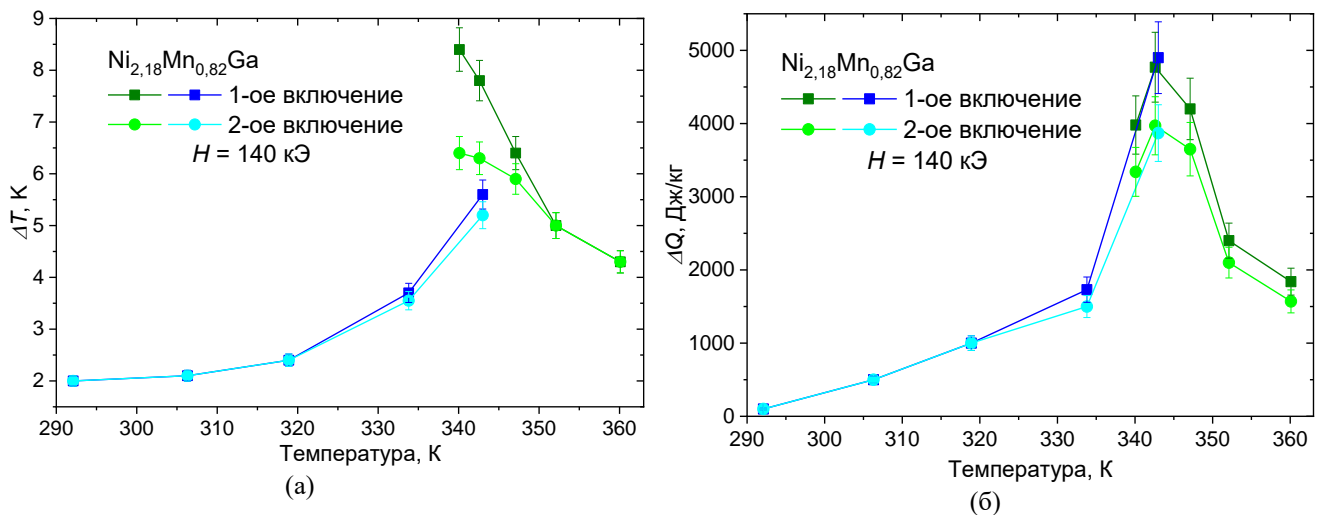


Рис. 4.17. Результаты прямых измерений (а) ΔT -эффекта и (б) ΔQ -эффекта в образцах сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$. Квадраты обозначают первое, а круги второе подряд включение магнитного поля $H = 140$ кЭ. Синие и голубые символы - это серия экспериментов с последовательным нагревом образца. Темно- и светло-зеленые символы представляют серию экспериментов с термоциклированием: предварительным нагревом до 370 К и охлаждением до требуемой начальной температуры [A3]

В литературе встречаются прямые измерения МКЭ вблизи магнитоструктурных ФП 1-го рода в образцах сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ в сравнительно низких магнитных полях до 26 кЭ [145, 248, 249], ΔT -эффект там не превышал 1,2 К. Известна работа по прямому измерению ΔT -эффекта в импульсных полях до 60 кЭ [250], где получен $\Delta T = 3,5$ К при $T_0 = 317$ К в сплаве $\text{Ni}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}$. И, наконец, в работе [251] на образцах сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в полях биттеровского магнита до 100 кЭ (по экстракционной методике, описанной в разделе 2.2.1) получены следующие максимальные значения $\Delta T = 4,7$ К при $T_0 = 311$ К и $\Delta Q = 4600$ К при $T_0 = 311$ К. Таким образом, представленные в данном разделе результаты исследований МКЭ в

полях до 140 кЭ [А3] до сих пор являются уникальными для сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$.

Максимальное полученное в прямом эксперименте значение ΔQ -эффекта в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ составило $\Delta Q = 4900$ Дж/кг при первом включении магнитного поля $H = 140$ кЭ при $T_0 = 343$ К (рис 4.176) [А3], что сопоставимо с результатами работы [251]. При втором включении магнитного поля в 140 кЭ величина ΔQ -эффекта значительно снижается до $\Delta Q = 3870$ Дж/кг. Также значения ΔQ -эффекта в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ оказались ниже, чем результаты, полученные в Gd ($\Delta Q = 5900$ Дж/кг при $T_0 = 293$ К, раздел 3.2) и в соединении $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ ($\Delta Q = 6000$ Дж/кг при $T_0 = 314$ К, раздел 4.1) в тех же полях $H = 140$ кЭ, а также можно отметить существенную необратимость ΔQ -эффекта в данном сплаве (рис. 4.176).

Перечисленные обстоятельства снижают перспективы использования сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ в качестве материалов для рабочего тела магнитного холодильника (раздел 1.3.5), однако они могут быть использованы в качестве материалов для магнитоуправляемых микроинструментов [169-171], а также сплавы Гейслера данного семейства остаются удобными модельными объектами [166, 167].

4.4. ΔT -эффект в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ в импульсном магнитном поле до 500 кЭ

Эксперименты по измерению ΔT -эффекта в образцах поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ (свойства которого описаны в разделе 2.1.3) в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ проводились в ЦГДР по методике, описанной в разделе 2.3.1. Магнитное поле в импульсной катушке возрастало до 500 кЭ за 13 мс, и в дальнейшем спадало до нуля за ~ 100 мс, при этом изменение температуры образца измерялось с помощью микротермопары из проводов медь-константан толщиной 25 мкм. Временной профиль магнитного поля и соответствующее изменение температуры образца сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ при $T_0 = 309,2$ К были представлены на рис. 2.18а.

На рис. 4.18 представлены сводные данные по ΔT -эффекту в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ в импульсном магнитном поле 500 кЭ при разных начальных температурах вблизи магнитоструктурного ФП 1-го рода. Каждая начальная температура выставлялась путём термоциклирования: охлаждения после предварительного нагрева образца до 350 К. Максимальный измеренный ΔT -эффект в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ составил $\Delta T = 20,5$ К при $T_0 = 309,2$ К в импульсном магнитном поле $H = 500$ кЭ (рис. 4.18), что на данный момент является рекордным значением для сплавов Гейслера [10]. В литературе встречаются эксперименты по прямому измерению ΔT -эффекта в сплавах Гейслера системы Ni-Mn-Cu-Ga, но только в магнитных полях до 20 кЭ [174, 178, 182], при этом максимальный показанный эффект составляет $\Delta T = 2,0$ К при $T_0 = 304$ К в образце со схожим составом [182].

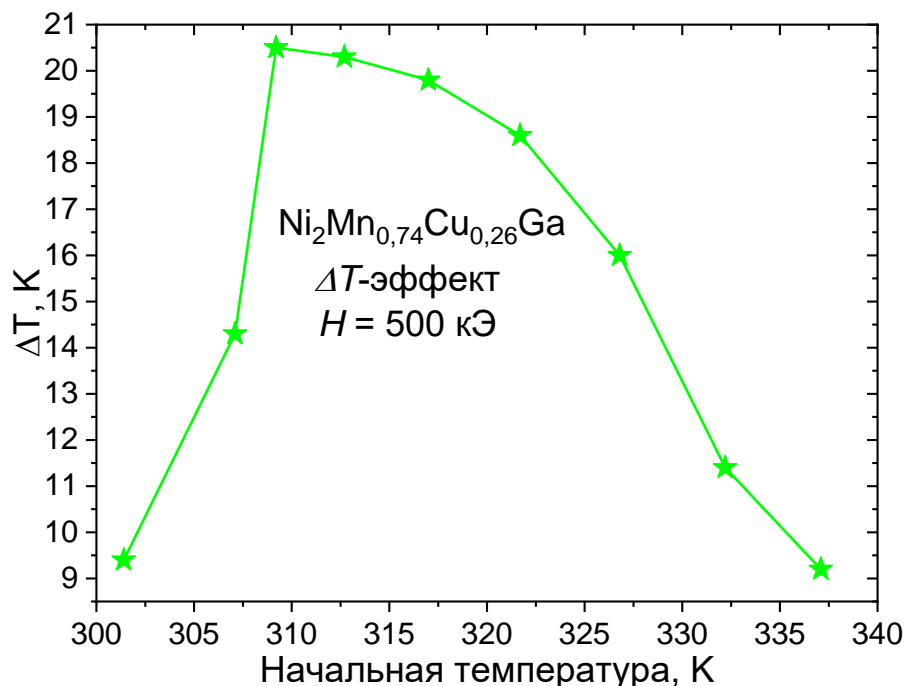


Рис. 4.18. Температурная зависимость ΔT -эффекта в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ в импульсном магнитном поле 500 кЭ. Начальная температура устанавливалась путём термоциклирования: нагрев до 350 К и охлаждение до нужной начальной температуры [A46].

На рис. 4.19а представлены временные зависимости ΔT -эффекта при разных начальных температурах вблизи магнитоструктурного ФП 1-го рода (на фоне – профиль изменения магнитного поля). По рис. 4.19а можно видеть, что при начальных температурах внутри температурного гистерезиса МКЭ проявляет необратимость – температура по завершению магнитного импульса значительно (до 4 К) выше начальной. Эффекты необратимости МКЭ в сплавах Гейслера обсуждались, например, в [239-241]. На рис. 4.19б представлены магнитополевые зависимости ΔT -эффекта в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ при разных начальных температурах. Видно, что почти все представленные кривые имеют перегибы (изменения скорости роста), которые связаны с магнитоструктурным ФП в магнитном поле, кроме кривой при $T_0 = 337,1$ К, что говорит об обычном МКЭ за счет папрапроцесса (раздел 2.1). Зная характерные температуры ФП из зависимостей $T(H)$ для разных начальных температур, можно построить фазовую $H-T$ диаграмму состояний сплава. Метод феноменологического построения таких диаграмм в сплавах Гейслера, основываясь на теории ФП Ландау, представлен в [53, 54] и кратко описан в разделе 1.2.4. Полученная на основе прямых экспериментальных данных магнитная фазовая $H-T$ диаграмма сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ представлена на рис. 4.20.

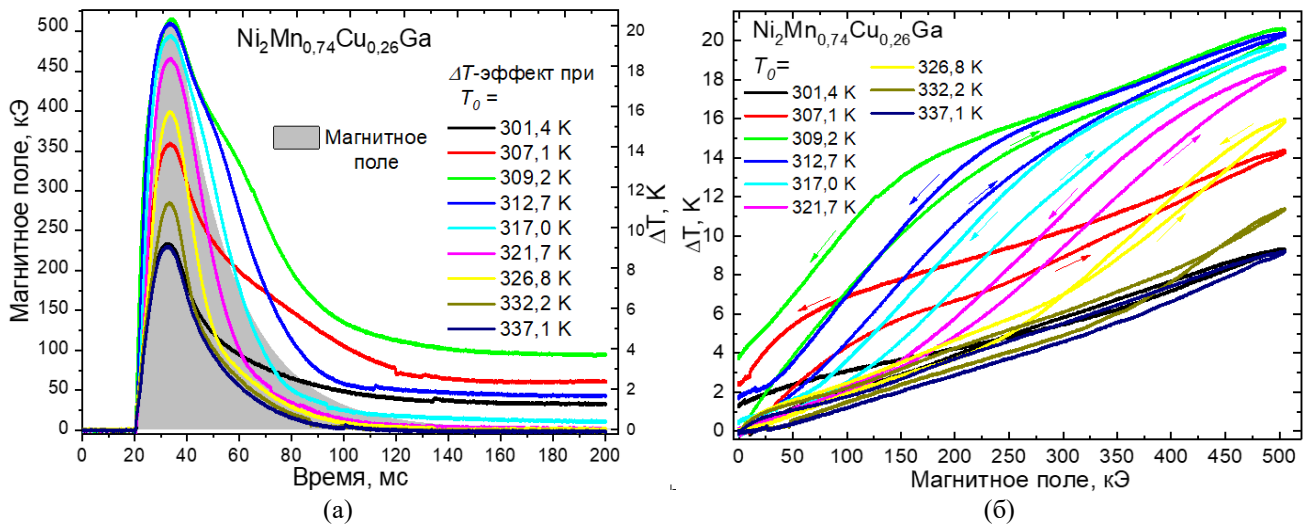


Рис. 4.19. (а) Временной профиль магнитного поля в 500 кЭ (серый фон) и соответствующие временные зависимости ΔT -эффекта при разных начальных температурах. (б) Полевые зависимости ΔT -эффекта в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ при разных начальных температурах от 301,4 К до 337,1 К.

Магнитная фазовая $H-T$ диаграмма сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ на рис. 4.20 построена на основе исследований намагниченности сплава при помощи СКВИД-магнитометра в магнитных полях до 70 кЭ (рис. 2.9а) и прямого измерения ΔT -эффекта в поле 500 кЭ (рис. 4.19). Закрашенные треугольники – значения температур ФП в магнитном поле (M_F , A_S , M_S , A_F), полученные из измерений намагниченности (рис. 2.9а), причём указанные температуры в низком поле $H = 0,5$ кЭ несколько отличаются от полученных методом ДСК (рис. 2.9б): $M_F = 301$ К, $M_S = 309$ К, $A_S = 306$ К, $A_F = 313$ К. Как видно температуры конца и начала мартенситного

превращения M_F , M_S , определенные разными методами хорошо согласуются между собой, тогда как значения A_S , A_F значительно отличаются. В случае измерения намагниченности, температура стабилизируется перед каждым следующим измерением, таким образом сосуществующие две фазы (мартенситная и аустенитная) в образце при измерении находятся в термодинамическом равновесии. В случае ДСК измерения теплового потока проводятся динамически (непрерывно) с постоянной скоростью развертки 10 К/мин и подобного термодинамического равновесия добиться довольно сложно. Отличие в температурах начала A_S и конца A_F обратного мартенситного превращения для двух разных методов измерения указывает на то, что для формирования равновесного состояния двух фаз необходимо конечное время, т.е. процесс формирования новой аустенитной фазы, определяется динамическими процессами, происходящими внутри образца. В свою очередь это влияет на ширину наблюдаемого температурного гистерезиса, которая в данном случае значительно зависит от скорости развертки температуры.

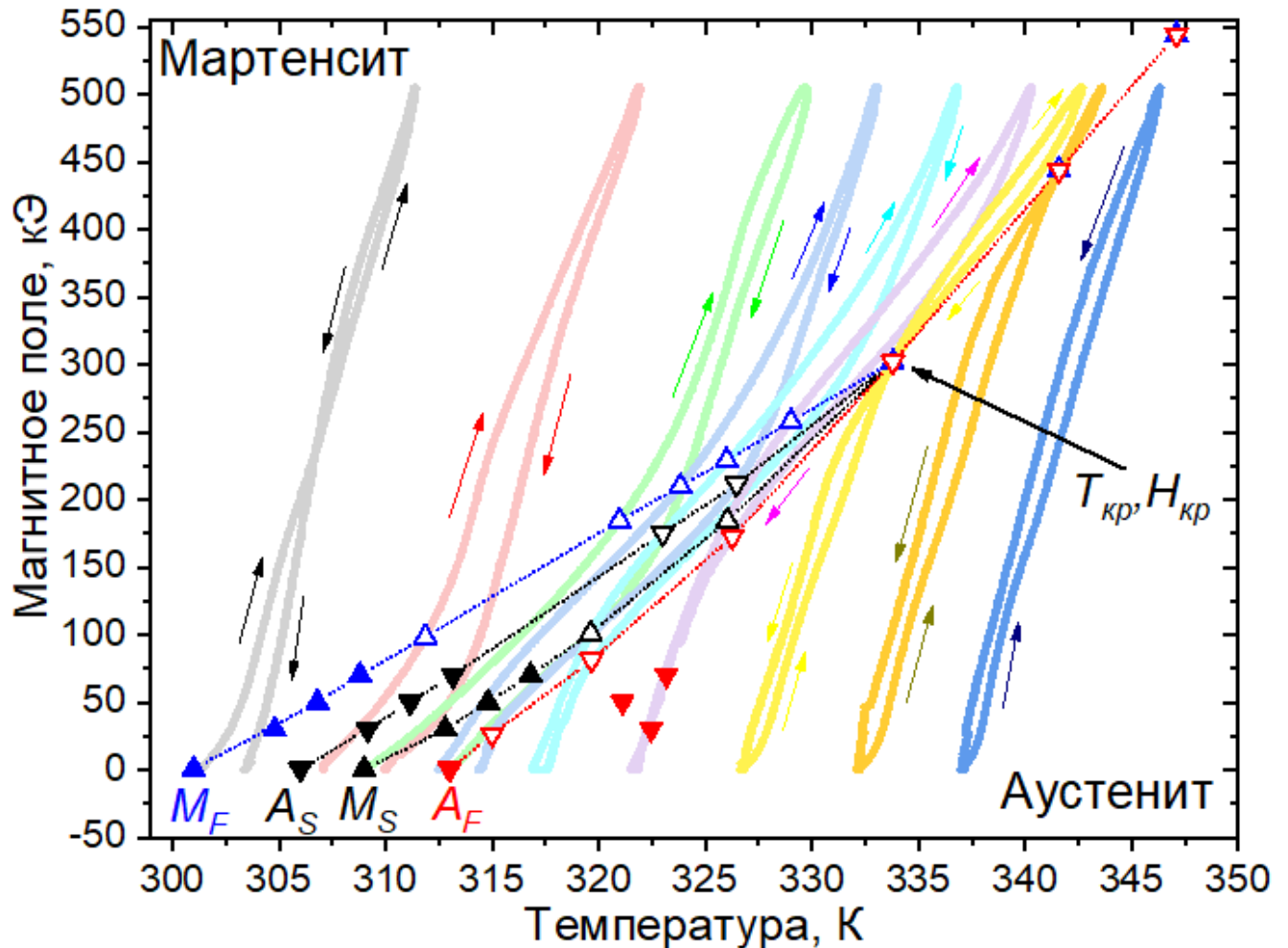


Рис. 4.20. Магнитная фазовая H - T диаграмма сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$: вверху слева – мартенситная фаза, внизу справа – аустенитная. Закрашенные треугольники – значения температур ФП в магнитном поле M_F , A_S , M_S , A_F получены из измерений намагниченности, пустые треугольники – точки перегиба кривых $H(T)$, соответствующие ФП в магнитном поле. $T_{кр}$, $H_{кр}$ – трикритическая точка, в которой температуры ФП сливаются в одну. Выше трикритической точки ФП проходит бесгистерезисно: точка выше $H = 500$ кЭ получена экстраполяцией.

Пустые треугольники - температуры магнитоструктурного ФП в магнитном поле, полученные как точки перегиба кривых $H(T)$, начинающихся при разных начальных температурах, причём температуры начала M_S и конца M_F мартенситного превращения отмечены как треугольники вершиной вверх (Δ) и получены на кривых при росте магнитного поля, а температуры начала A_S и конца A_F обратного мартенситного превращения отмечены, как треугольники вершиной вниз (∇) и получены при снижении магнитного поля (рис. 4.20). Разные наклоны данных кривых соответствуют разным фазовым состояниям: обычный ΔT -эффект за счет парапроцесса будет иметь степень зависимости от магнитного поля $\sim 2/3$ (раздел 1.2.1), а при участии в МКЭ структурной подсистемы эта степень значительно повышается (разделе 4.1). Точки перегиба кривых $H(T)$ будут соответствовать переходу материала из «чистого» (мартенситного или аустенитного) состояния в область сосуществования фаз и наоборот.

На магнитной фазовой $H-T$ диаграмме сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ обнаружена трикритическая точка при $T_{кр} = 334$ К и $H_{кр} = 302$ кЭ (рис. 4.20), выше которой исчезает температурный гистерезис магнитоструктурного ФП 1-го рода во внешнем магнитном поле. Выше трикритической точки (по температуре и полю) реализуется безгистерезисное поведение (температуры M_F , A_S , M_S , A_F сливаются в одну), соответствующее ФП 2-го рода, что подтверждается феноменологическим анализом на основе теории Ландау (раздел 1.2.4). Кривые $H(T)$ при $T_0 = 326,8$ К (жёлтая) и $T_0 = 332,2$ К (оранжевая) проходят границу ФП аустенит-мартенсит дважды (при повышении и понижении магнитного поля) через точки (333,8 К; 302 кЭ) и (341,6 К; 444 кЭ), соответственно (рис. 4.20). При этом кривая при $T_0 = 337,1$ К (синяя) вообще не достигает границы ФП, так как она проходит уже несколько выше: (347,1 К; 544 кЭ) – получена экстраполяцией кривой (рис. 4.20). Безгистерезисное пересечение границы отражается на значениях ΔT -эффекта: $\Delta T = 9,2$ К при $T_0 = 337,1$ К, который реализуется только за счёт парапроцесса в аустенитной фазе, что значительно ниже $\Delta T = 11,4$ К при $T_0 = 332,2$ К, $\Delta T = 16$ К при $T_0 = 326,8$ К, которые реализуются за счёт парапроцесса и дополнительного вклада структурной подсистемы (рис. 4.18).

Следует отметить, что температура конца M_F мартенситного ФП в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ растёт с температурой и магнитным полем до трикритической точки практически линейно с коэффициентом наклона 9,19 кЭ/К (рис. 4.20). При этом, температуры конца A_F обратного мартенситного ФП, полученные из измерений намагниченности в сильных магнитных полях 30-70 кЭ (рис. 2.9а), не удалось экстраполировать (красные закрашенные треугольники вершиной вниз, рис. 4.20), что объясняется динамическими процессами образования новой фазы внутри образца, которые значительно ускоряются в сильном магнитном поле.

4.5. Выводы к Главе 4

В Главе 4 представлены исследования термодинамических свойств магнитных материалов, в которых точка Кюри сливается со структурным (или изоструктурным) ФП. В сильных магнитных полях при температурах вблизи ФП в этих материалах наблюдаются магнитоиндуцированный ФП 1-го рода и гигантский МКЭ. На основании представленных результатов были сформулированы следующие выводы:

1) Максимальное значение адиабатического ΔT -эффекта, полученного в образце соединения $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$, составляет $\Delta T = 8,2$ К в поле $H = 140$ кЭ при $T_0 = 314$ К (рис. 4.1а). При установлении полевой зависимости $\Delta T(H)$ для образца $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ были выделены два участка роста поля 10-40 кЭ и 40-140 кЭ. На участке 10-40 кЭ получены значения показателя степени зависимости $\Delta T(H)$: $\varphi = 0,72; 1,01; 1,59$, а на участке 40-140 кЭ получено: $\varphi = 0,29; 0,47; 0,62$ для $T_0 = 310; 311; 314$ К, соответственно. Высокие показатели степени в полях до 40 кЭ объясняются вкладом структурной подсистемы в МКЭ – идёт изоструктурная перестройка кристаллической решётки в более компактную, а излишки энергии выделяются в виде тепла. В полях выше 50 кЭ мы наблюдаем прямой МКЭ от парапроцесса.

2) Максимальное значение изотермического ΔQ -эффекта, полученное в образце соединения $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$, составляет $\Delta Q = 6000$ Дж/кг в поле $H = 140$ кЭ при $T_0 = 314$ К (рис 4.2а). Показатели степени зависимости $\Delta Q(H)$ оказались следующие: $n = 0,66$ при $T_0 = 310$ К - в области гистерезиса ФП, и $n = 0,50$ для $T_0 = 314$ К – выше температур ФП, что вполне согласуется с выводами теоретических работ [203, 238].

3) ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs измерялся с помощью микротермопары в импульсном магнитном поле 40 кЭ при последовательном нагреве образца 311,5–329,5 К, и при последовательном охлаждении 328,2–306 К. Максимальные значения ΔT -эффекта составили: $\Delta T = 6,2$ К при $T_0 = 318,4$ К при нагреве, и $\Delta T = 9,2$ К при $T_0 = 314$ К при охлаждении. В более сильных импульсных магнитных полях эксперименты проводились при термоциклировании – предварительном нагреве образца до 350 К и охлаждении до нужной начальной температуры. При таком протоколе измерений максимальные значения ΔT -эффекта составили:

- $\Delta T = 12,5$ К при $T_0 = 311,9$ К в поле $H = 100$ кЭ;

- $\Delta T = 16,4$ К при $T_0 = 312,9$ К в поле $H = 200$ кЭ;

- $\Delta T = 17,6$ К при $T_0 = 313,6$ К в поле $H = 300$ кЭ.

Полученные КМ на основе MnAs в импульсных полях 100–300 кЭ значения МКЭ сопоставимы с результатами, полученными в монокристаллическом MnAs в квазистационарном магнитном поле $H = 100$ кЭ [A10]: $\Delta T = 15$ К при $T_0 = 311$ К.

4) Монокристаллические образцы соединения MnAs не обладают достаточной механической стабильностью - являются хрупкими, и разрушаются при термоциклировании

через ФП или при периодическом воздействии магнитного поля. Таким образом, использование MnAs в чистом виде для прикладных задач затруднено, поэтому для проведения исследований в сильных импульсных магнитных полях были созданы специальные композитные образцы на основе порошка MnAs и скрепляющего полимерного состава. Массовая доля полимера в композитном образце составляет 3 %, а объёмная около 18 %. По данным, полученным при помощи ДСК и вибрационного магнитометра в низких полях композит обладает ФП 1-го рода из ПМ в ФМ фазу с гистерезисом в области 300–322 К. Проведённые в сильных импульсных магнитных полях (до 300 кЭ) эксперименты показывают, что образцы КМ на основе MnAs обладают достаточной механической стабильностью и величиной МКЭ, поэтому применимы для технологии магнитного охлаждения при комнатной температуре, относясь к классу наиболее перспективных материалов [252-254].

5) ΔT -эффект в образце КМ на основе MnAs измерялся с помощью ВОДТ с одновременным измерением намагниченности индукционным методом в импульсном магнитном поле 40 кЭ при последовательном нагреве образца 308,5–324,5 К, и при последовательном охлаждении 321,5–310 К. Максимальные значения ΔT -эффекта составили: $\Delta T = 7,2$ К при $T_0 = 318,5$ К при нагреве, и $\Delta T = 9,4$ К при $T_0 = 314,5$ К при охлаждении. Сравнение данных с микротермопары и с ВОДТ, полученных в одинаковых по величине полях до 40 кЭ и протоколах измерений (последовательные нагрев/охлаждение), показало, что данные с микротермопары значительно уступают по достоверности данным с ВОДТ: значения ΔT занижены ($\sim 0,5$ К) и существует задержка максимума (~ 10 мс), в связи с чем кривые зависимости $\Delta T(H)$ сильно уширяются. Из зависимостей $M(H)$ была оценена работа магнитного поля δA за цикл намагничивания/размагничивания образца КМ на основе MnAs по площади петли магнитного гистерезиса (1.36): при температурах максимального МКЭ: $\delta A = 35$ Дж/кг при нагреве, и $\delta A = 57$ Дж/кг при охлаждении в магнитном поле до 40 кЭ.

6) Максимальное значение адиабатического ΔT -эффекта, полученного в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$, составило $\Delta T = 8,4$ К при первом включении, и $\Delta T = 6,4$ К при втором включении магнитного поля $H = 140$ кЭ при $T_0 = 340$ К. Максимальное значение ΔQ -эффекта составило $\Delta Q = 4900$ Дж/кг при первом, и $\Delta Q = 3870$ Дж/кг при втором включении магнитного поля $H = 140$ кЭ при $T_0 = 343$ К.

7) Максимальное значение адиабатического ΔT -эффекта в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ составило $\Delta T = 20,5$ К при начальной температуре $T_0 = 309,2$ К в импульсном магнитном поле $H = 500$ кЭ. На основе измерений намагниченности в магнитных полях до 70 кЭ и прямого измерения ΔT -эффекта в поле 500 кЭ построена магнитная фазовая H - T диаграмма сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$, на которой была обнаружена трикритическая точка при $T_{кр} = 334$ К и $H_{кр} = 302$ кЭ. Выше трикритической точки (по температуре и полю) в сплаве

реализуется безгистерезисное поведение, соответствующее ФП 2-го рода, что подтверждается феноменологическим анализом на основе теории ФП Ландау. Температура конца M_F мартенситного ФП в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ линейно возрастает до трикритической точки с коэффициентом наклона 9,19 кЭ/К.

8) Температура материалов, проявляющих гигантский прямой МКЭ, в магнитном поле изменяется необратимо – поднимается выше начальной после магнитного импульса, если начальная температура устанавливается при охлаждении и располагается в области гистерезиса магнитоструктурного (или изоструктурного) ФП 1-го рода. В отличие от этого, при нагреве, температура образца после эксперимента возвращается практически к исходной, но величина МКЭ при этом существенно ниже чем при охлаждении, что объясняется присутствием некоторого количества ФМ фазы.

Представленные в Главе 4 результаты исследований были опубликованы в работах [A3, A4, A12, A20], а также вошли в сборники материалов конференций [A25, A27, A34, A40, A41, A43- A47, A49, A50].

ГЛАВА 5. ГИГАНТСКИЙ ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

5.1. ΔQ -эффект и скрытая теплота фазового перехода сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$

Эксперименты по измерению ΔQ -эффекта и скрытой теплоты ФП λ в образцах сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ (свойства которого описаны в разделе 2.1.4) в полях биттеровского магнита до 140 кЭ проводились по оригинальной методике, описанной в разделе 2.2.3. Данная методика позволяет проводить ДСК в сильных магнитных полях и получать данные о смещении температур ФП в поле и о величине скрытой теплоты ФП в магнитном поле [А6, А17].

На рис. 5.1а представлены результаты ДСК сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в полях до 40 кЭ при скорости изменения температуры 10 К/мин. На графике хорошо виден сдвиг температур ФП и изменение площади под пиками ДСК в магнитном поле. По полученным данным можно судить, что в полях до 40 кЭ скорость смещения температур ФП в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ составляет $\omega = -0,8$ К/кЭ, то есть ФП в поле смещается в область низких температур (в отличие от материалов, описанных в Главе 4, в которых смещение имеет знак +). По площади под пиками была рассчитана скрытая теплота ФП в разных магнитных полях. Сводные данные по температуре пиков ДСК и скрытой теплоте ФП представлены на рис.5.2б. Показано, что скрытая теплота перехода ФМ-АФМ (при охлаждении) снижается с $\lambda = 4830$ Дж/кг до $\lambda = 3860$ Дж/кг с ростом магнитного поля от 0 до 20 кЭ, а скрытая теплота обратного ФП (при нагреве) снижается с $\lambda = 4810$ Дж/кг до $\lambda = 3040$ Дж/кг с ростом магнитного поля от 0 до 40 кЭ. Полученные результаты качественно согласуются с результатами, полученными для сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в работе [88]. Для сравнения, в проведённых экспериментах λ в поле уменьшается с коэффициентом $d\lambda/dH \approx -42$ Дж/(кг·кЭ), а в [88] этот показатель составляет: $d\lambda/dH \approx -30$ Дж/(кг·кЭ).

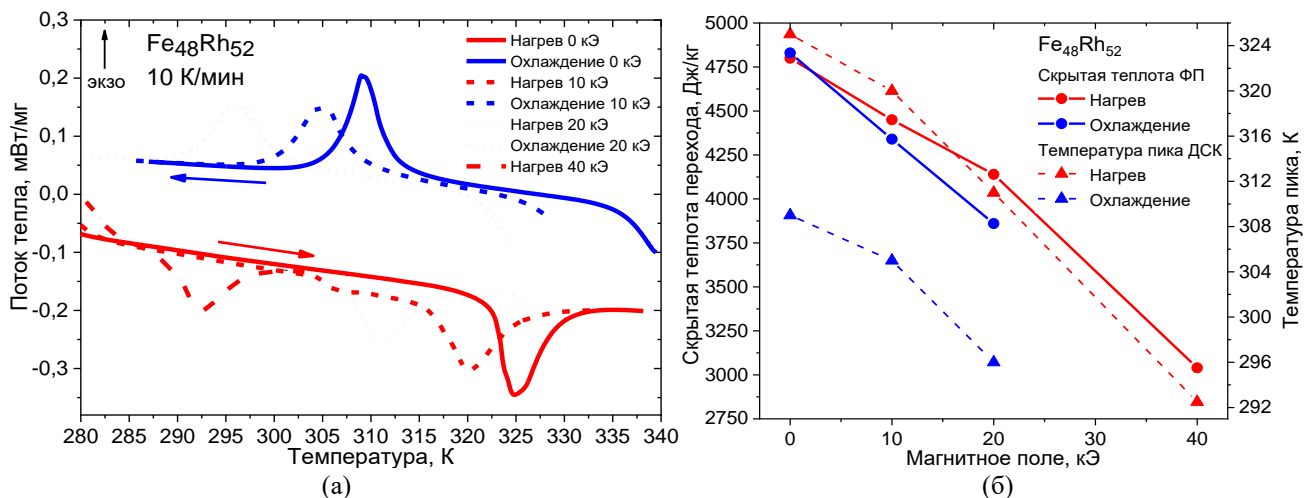


Рис. 5.1. (а) ДСК образца сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в магнитных полях 0–40 кЭ при скорости нагрева/охлаждения 10 К/мин. (б) Зависимость скрытой теплоты ФП и температуры пика ДСК от прикладываемого магнитного поля при нагреве и охлаждении образца сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ [А6, А17].

При помощи той же измерительной системы (раздел 2.2.3) в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ исследовался ΔQ -эффект, индуцированный магнитным полем до 140 кЭ при постоянной температуре $T_0 = 280$ К, который рассчитывается как площадь под пиками ДСК. Скорость приложения магнитного поля составляла 2 кЭ/сек. Результаты проходов (включение/выключение) для магнитных полей до 120 кЭ и до 140 кЭ представлены на рис. 5.2. По полученным данным можно сказать, что магнитного поля в 120 кЭ хватает для полного формирования высокотемпературной ФМ фазы при данных условиях, причём при включении магнитного поля поглощается изотермическое тепло в количестве $\Delta Q_{\uparrow} = 4600$ Дж/кг. При снятии магнитного поля выделяется уже меньшее количество тепла $\Delta Q_{\downarrow} = 4000$ Дж/кг. Таким образом, работа магнитного роля в цикле намагничивания/размагничивания в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ при $T_0 = 280$ К в изотермических условиях составила $\delta A = \Delta Q_{\uparrow} - \Delta Q_{\downarrow} = 600$ Дж/кг, что на порядок выше магнитных потерь при адиабатических условиях (см. следующий раздел).

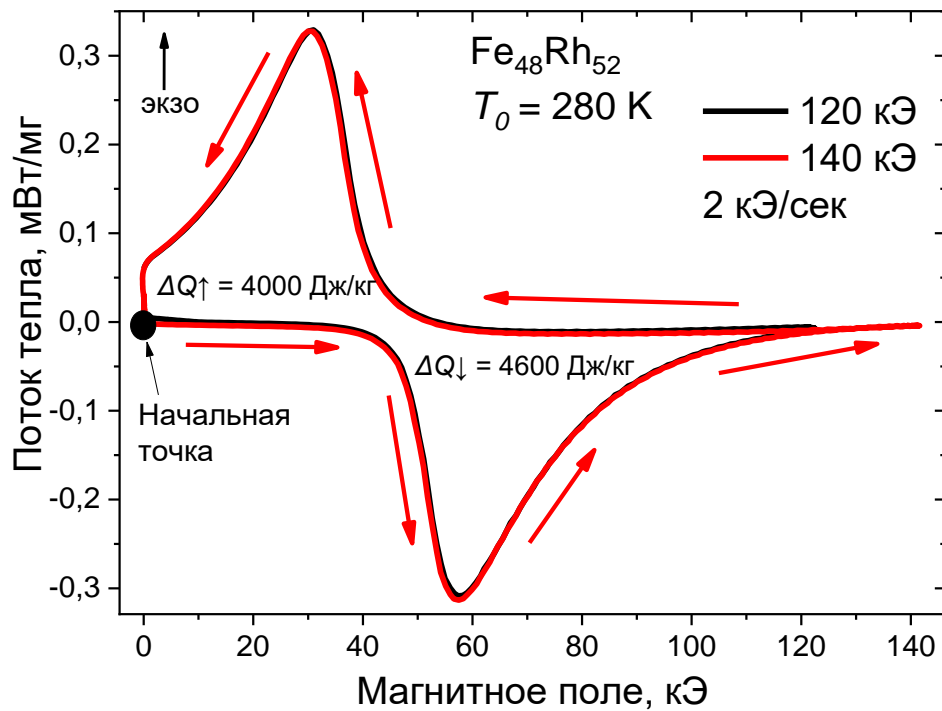


Рис. 5.2. Результаты измерения ΔQ -эффекта в образце сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ при включении/выключении магнитного поля до 140 кЭ со скоростью 2 кЭ/сек при постоянной температуре $T_0 = 280$ К [А6, А17].

5.2. ΔT -эффект и намагниченность сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в импульсных магнитных полях до 125 кЭ

Эксперименты по измерению ΔT -эффекта в сильных импульсных магнитных полях проводились на образцах сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ (свойства которого описаны в разделе 2.1.4) по методике с использованием нового ВОДТ, описанной в разделе 2.3.2. На рис. 5.3а представлены временные зависимости магнитного поля (до 125 кЭ, серый фон) на магнитном импульсном соленоиде в МЛСМП [A10, A18] и соответствующее изменение температуры образца сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ (красная кривая). Образец $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ изначально находился в АФМ состоянии при $T_0 = 295 \text{ К}$ – ниже начала метамагнитного изоструктурного ФП 1-го рода ($A_F = 304 \text{ К}$), а под действием магнитного поля переходит в ФМ фазу, демонстрируя обратный МКЭ, насыщение которого происходит в поле $H = 100 \text{ кЭ}$, при этом его максимальное значение составит: $\Delta T = -9,7 \text{ К}$. На рис. 5.3б представлены полученные в МЛСМП полевые зависимости ΔT -эффекта в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в разных по величине максимальных магнитных полях 63–125 кЭ при $T_0 = 295 \text{ К}$.

Представленные результаты измерений ΔT -эффекта ниже значений, полученных в образце сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ из того же слитка, в котором при циклическом воздействии магнитного поля $H = 80 \text{ кЭ}$ МКЭ составил $\Delta T = -20,2 \text{ К}$ при $T_0 = 295 \text{ К}$ [A7]. Разница по значению в 2 раза объясняется, во-первых, разной предварительной термической обработкой образцов – в последнем случае образец перед экспериментом подвергался кратковременному нагреву выше точки Кюри $T_C = 675 \text{ К}$ [255] и охлаждению на воздухе до комнатной температуры. Судя по всему, подобная подготовка образца позволяет повысить магнитный момент ФМ фазы и одновременно сформировать в ней наиболее высокоэнергетическую структуру кристаллической решётки [A7]. А, во –вторых, результат измерений ΔT -эффекта будет зависеть от скорости ввода поля из-за кинетических явлений вблизи ФП 1-го рода, связанных с перераспределением энергии между подсистемами твёрдого тела.

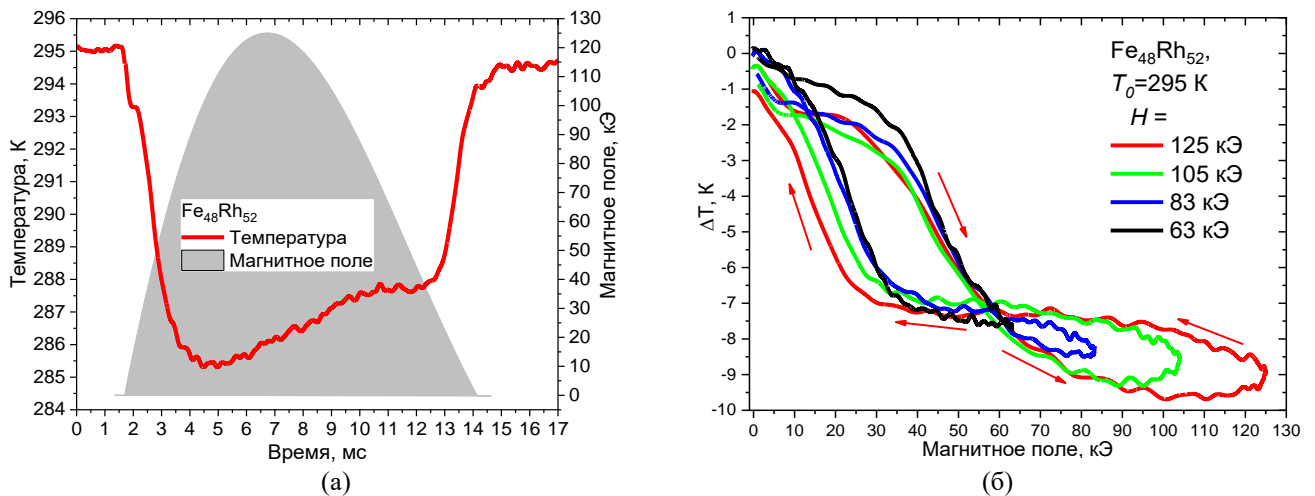


Рис. 5.3. Измерение ΔT -эффекта в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ с помощью ВОДТ в импульсном магнитном поле до 125 кЭ: (а) временная зависимость температуры образца (красная кривая) и магнитного поля (серый фон), (б) полевая зависимость ΔT -эффекта в разных максимальных магнитных полях при начальной температуре $T_0 = 295 \text{ К}$.

Судя по полевым зависимостям ΔT -эффекта, представленным на рис. 5.3б, магнитного поля $H = 60$ кЭ хватает для полного формирования ФМ фазы – в данном поле меняется наклон кривых $\Delta T(H)$ при прямом ходе (а также и пересечение этой точки при обратном ходе), однако температура продолжает снижаться при дальнейшем повышении поля. Можно сделать вывод о том, что формирование кристаллической структуры сплава происходит с задержкой по сравнению с магнитной структурой, и продолжается до поля насыщения $H = 100$ кЭ, при котором ΔT -эффект меняет знак. Проверить данное утверждение можно одновременно измеряя изменение температуры и намагниченности образца в магнитном поле, для чего образец сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ исследовался в импульсном соленоиде в ИМВАНТ с максимальным магнитным полем до 85 кЭ и обратным импульсом до 40 кЭ, где имелась возможность одновременного измерения ΔT -эффект с помощью ВОДТ и намагниченности индукционным методом (раздел 2.3.3).

На рис. 5.4а показаны временные зависимости магнитного поля (серый фон), намагниченности (чёрная кривая) и изменения температуры (красная кривая) образца сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$. Начальная температура образца была достаточно высока $T_0 = 307$ К и попадала в область $AF_F < T_0 < F_S$, поэтому по окончании магнитного импульса конечная температура образца оказалась значительно (почти на 1 К) ниже T_0 . Подобное поведение (необратимость) в сплавах FeRh с обратным МКЭ обсуждалась в [256] и были построены теоретические модели на основе работы [257]. На рис. 5.4б представлены полевые зависимости намагниченности и ΔT -эффекта при $T_0 = 307$ К, максимальный МКЭ в этом случае составил: $\Delta T = -4,5$ К в импульсном магнитном поле $H = 85$ кЭ. Это значение в 2 раза ниже, чем получено в МЛСМП в таком же по величине магнитном поле (рис. 5.3б), однако в тех экспериментах T_0 была значительно ниже (295 К против 307 К). По кривой намагниченности на рис. 5.4б (чёрная кривая) можно судить, что ФМ фаза полностью формируется в поле $H = 35$ кЭ, а дальнейшее намагничивание – парапроцесс. Изменение кривизны графика $\Delta T(H)$ и самопересечение происходят как раз в данном поле (рис. 5.4б, пунктир), что является подтверждением запаздывания структурной подсистемы от магнитной: магнитная подсистема уже выстроилась в ФМ порядок (далее идёт только «доворачивание» магнитных спинов - парапроцесс), а изменения структуры еще продолжаются, так как наблюдается отбор энергии - температура тела снижается.

Кривая намагниченности образца сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в импульсном эксперименте (рис. 5.4б) имеет выраженный гистерезис, что является проявлением ФП 1-го рода, и выходит на насыщение в поле $H = 35$ кЭ. По полученным данным можно рассчитать работу магнитного поля по намагничиванию/размагничиванию образца как площадь петли гистерезиса (1.36). В проведённых экспериментах для сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ при $T_0 = 307$ К в магнитных полях от 35 кЭ: $\delta A = 45$ Дж/кг, что значительно ниже, чем потери тепла при перемагничивании в изотермических условиях (см. предыдущий раздел).

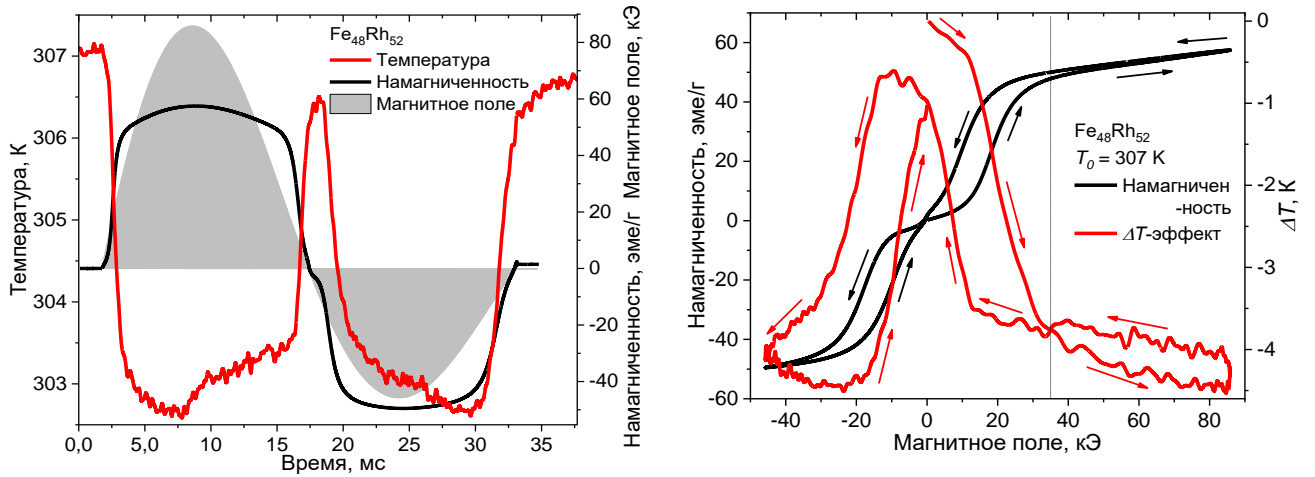


Рис. 5.4. (а) Временные зависимости магнитного поля (серый фон), намагниченности (чёрная кривая) и изменения температуры (красная кривая), измеренной в образце Fe₄₈Rh₅₂ с помощью ВОДТ. (б) Полевые зависимости ΔT -эффекта и намагниченности образца сплава Fe₄₈Rh₅₂ при начальной температуре $T_0 = 307$ К. Пунктир проходит через точку самопересечения зависимости $\Delta T(H)$ [A10, A18].

Было проведены сопоставление результатов экспериментов, проведённых на образцах сплава Fe₄₈Rh₅₂ в квазистационарных и импульсных магнитных полях. На рис. 5.5 представлена магнитная фазовая H - T диаграмма сплава, полученная из данных ДСК в поле (рис.5.1а). Температуры ФП: AF_F , AF_S , F_S , F_F , а также результаты, полученные в импульсных полях нанесены на диаграмму. Точки перегиба на кривых $H(T)$ импульсных экспериментов с хорошей точностью соответствуют температурам ФП (и их экстраполяциям), полученным из ДСК в поле. Однако наблюдается некоторая задержка температуры F_F (точка самопересечения кривых) в экспериментах при $T_0 = 295$ К, что также объясняется кинетикой ФП 1-го рода.

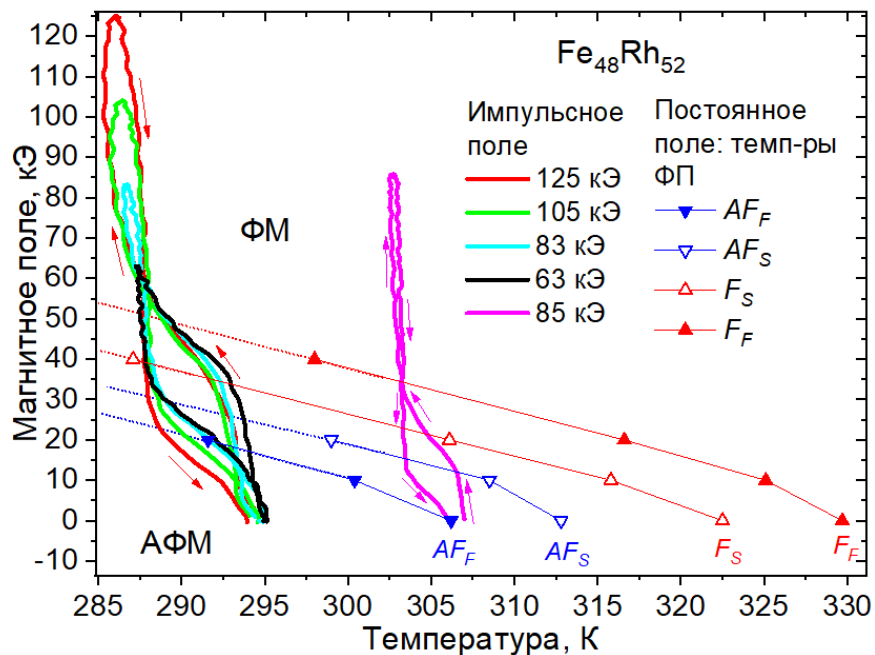


Рис. 5.5. Магнитная фазовая H - T диаграмма сплава Fe₄₈Rh₅₂, построенная по данным ДСК в магнитном поле: AF_F , AF_S , F_S , F_F - температуры ФП 1-го рода. На диаграмму нанесены результаты импульсных экспериментов, полученных с помощью ВОДТ.

5.3. ΔT -эффект в сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в импульсном магнитном поле 500 кЭ

Эксперименты по измерению ΔT -эффекта в образцах сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ (свойства которого описаны в разделе 2.1.4) в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ проводились в ЦГДР по методике, описанной в разделе 2.3.1 [A15]. Магнитное поле в импульсной катушке возрастало до 500 кЭ за 13 мс, и в дальнейшем спадало до нуля за ~ 100 мс, при этом изменение температуры образца измерялось с помощью микротермопары из проводов медь-константан толщиной 25 мкм. Временной профиль магнитного поля и соответствующее изменение температуры образца сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ при разных начальных температурах вблизи метамгнитного изоструктурного ФП 1-го рода были представлены на рис. 5.6. Измерения ΔT -эффекта в образцах сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ проводились по следующему протоколу: предварительно образец быстро (~ 20 К/мин) охлаждался от комнатной температуры до 200 К, а затем медленно (~ 5 К/мин) нагревался до требуемой (начальной) температуры измерения вблизи ФП в интервале 280-320 К. После стабилизации температуры подавался импульс магнитного поля в 500 кЭ длительностью около 100 мс (при времени нарастания поля - 13 мс).

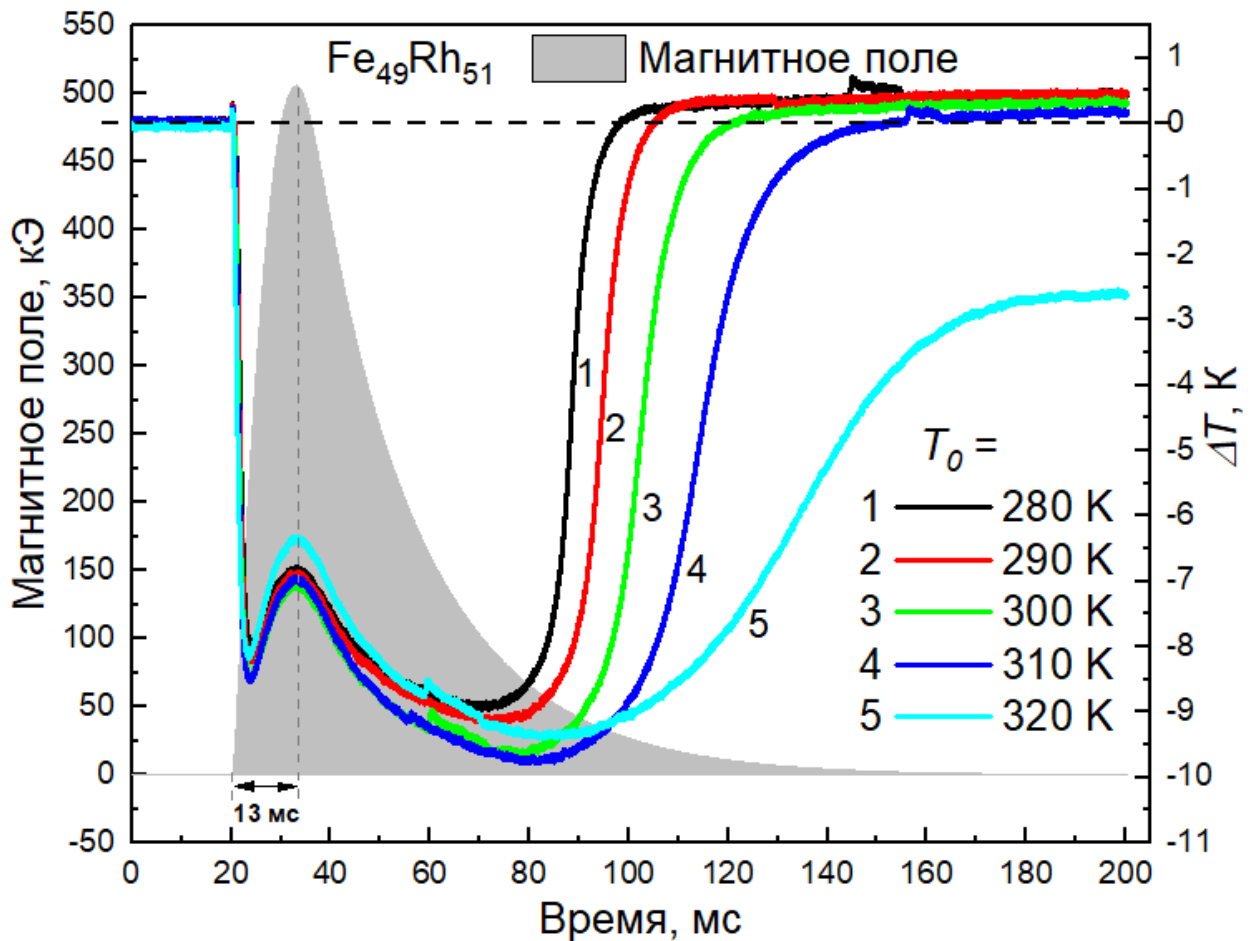


Рис. 5.6. Временная зависимость изменения внешнего магнитного поля (серый фон - левая шкала) и соответствующее адиабатическое изменение температуры (ΔT -эффект) в образце сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в магнитном поле при разных начальных температурах (правая шкала) [A15].

Обращает на себя внимание следующее явление: кривые ΔT для начальных температур 280–310 К после завершения магнитного импульса располагаются несколько выше начального уровня на 0,15–0,45 К (рис. 5.6), что объясняется неравновесностью ФП 1-го рода в магнитном поле, вследствие магнитного гистерезиса и работы магнитного поля δA в цикле намагничивания/размагничивания, а также влияния токов Фуко (раздел 1.3.4). Однако, при $T_0 = 320$ К кривая изменения температуры опустилась значительно (на 2,5 К) ниже начального уровня (рис. 5.6). Подобную необратимость можно объяснить тем, что при приложении магнитного поля при $T_0 = 320$ К образец переходит в ФМ фазу, а после импульса магнитного поля он остаётся в промежуточном (АФМ-ФМ) состоянии с внутренней энергией равной начальной, но при более низкой температуре. Схематически $U-T$ диаграмма сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ приведена на рис. 5.7. Из начального состояния (0) на прямой AF_F-F_S (коэффициент наклона которой соответствует удельной теплоёмкости сплава [192]) во время магнитного импульса температура образца меняется вдоль изоэнергетической прямой до состояния (1). После полного выключения магнитного поля образец переходит в состояние при минимальной возможной температуре (2) с той же внутренней энергией. При начальных состояниях ниже $AF_F = 308$ К (на кривой AF_F-F_S) после импульса магнитного поля образец возвращается в исходное состояние, а при более высоких температурах переходит в состояния на кривой $AF_F-AF_S-F_F$,

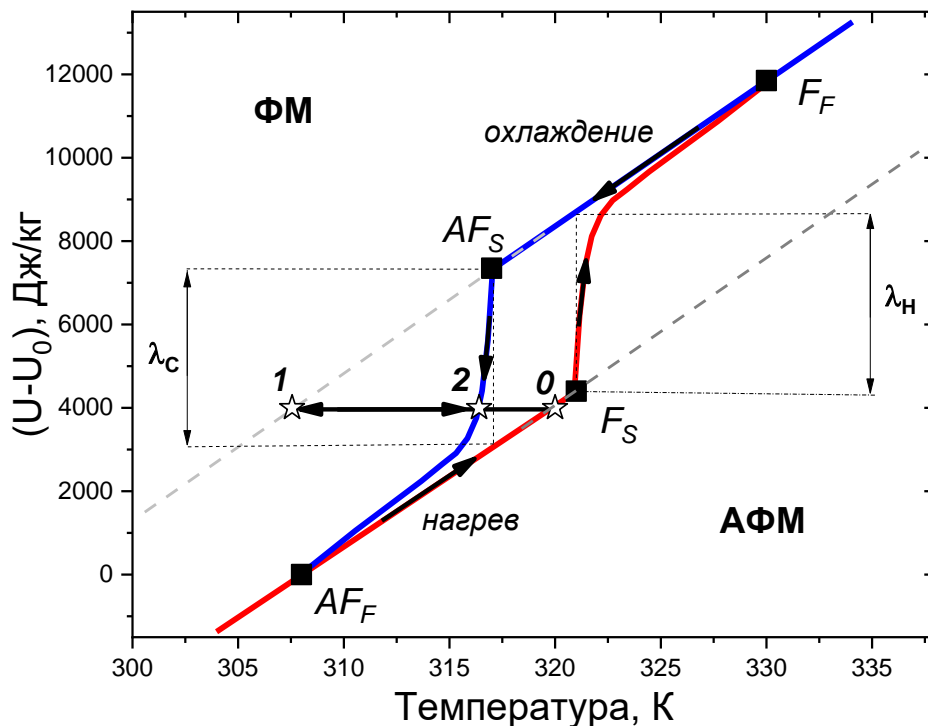


Рис. 5.7. Схематичное изображение температурной зависимости внутренней энергии сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ вблизи ФП (за нулевой уровень принята внутренняя энергия при температуре $A_F = 308$ К). Стрелками обозначено направление прохода при нагреве и охлаждении. Квадратами обозначены температуры ФП в отсутствие магнитного поля, звёздами – состояния образца при $T_0 = 320$ К до импульса магнитного поля (0), при достижении минимальной температуры (1) и после выключения магнитного поля (2).

Магнитополевые зависимости ΔT -эффекта образца сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ при разных начальных температурах приведены на рис. 5.8, конкретно рассмотрим кривую № 4 ($T_0 = 310$ К). С ростом магнитного поля до 200 кЭ наблюдается снижение температуры образца на $\Delta T = -8,5$ К, т.е. наблюдается обратный МКЭ, при дальнейшем росте поля от 200 кЭ до 500 кЭ температура образца возрастает примерно на 1 К, т.е. наблюдается прямой МКЭ, что свидетельствует о полном завершении магнитоиндуцированного ФП 1-го рода [A15]. Значение поля насыщения в 200 кЭ может быть несколько завышено из-за задержки отклика микротермопары (для сравнения в предыдущем разделе у $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ оно составило 100 кЭ), однако качественно термопара отражает верную картину. При снижении поля от 500 кЭ до 65 кЭ образец охлаждается, что соответствует прямому МКЭ при снятии поля. При этом в магнитном поле 65 кЭ обнаружен максимум абсолютного значения адиабатического измерения температуры $\Delta T = -9,8$ К (рис. 5.8). При дальнейшем снижении магнитного от 65 кЭ до 0 Э наблюдается нагрев образца, что соответствует обратному МКЭ при снятии магнитного поля.

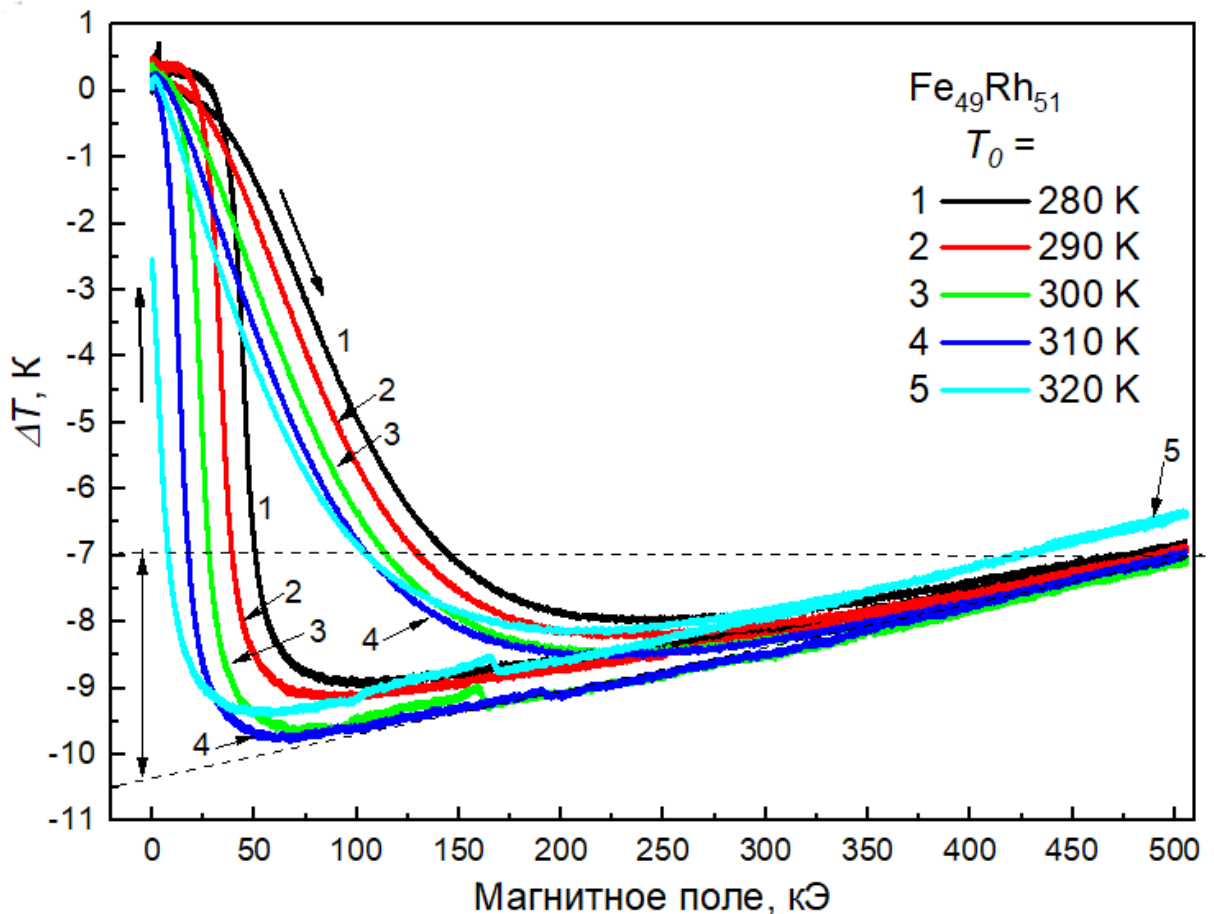


Рис. 5.8. Полевая зависимость ΔT -эффекта в образце сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ при разных начальных температурах вблизи ФП 1-го рода [A15].

В режиме роста магнитного поля (0–200 кЭ) мы наблюдаем одновременное проявление обратного и прямого МКЭ. Образец с ростом магнитного поля переходит из АФМ в ФМ состояние, и в ФМ областях начинает проявляться прямой МКЭ (из-за упорядочения магнитных

спинов), параллельно идёт изоструктурная перестройка кристаллической решётки из низкоэнергетического состояния в высокоэнергетическое с сильным отбором тепла – обратным МКЭ. Также, как было показано в предыдущем разделе, в импульсном поле структурная перестройка идёт несколько медленнее магнитной. Поэтому оценить абсолютные значения прямого и обратного МКЭ в режиме роста магнитного поля трудно, но наличие гистерезиса позволяет сделать такую оценку. В режиме снижения магнитного поля от 500 кЭ до 80-50 кЭ (отличается для разных начальных температур) наблюдается только охлаждение образца из-за прямого МКЭ, а изменение температуры образца в полях от 80-50 кЭ до 0 кЭ практически целиком обусловлено обратным МКЭ. Полную оценку величин прямого и обратного эффектов можно сделать, если провести линии, продолжающие кривые прямого МКЭ на нулевое значение магнитного поля (рис. 5.8, пунктир). Отсекаемая этими линиями величина и будет истинными значениями прямого МКЭ. Соответственно, изменение температуры $\Delta T = -10,5$ К является полным обратным МКЭ в сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$.

Результаты, приведённые на рис. 5.8 могут быть также представлены в виде магнитной фазовой $H-T$ диаграммы сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ (рис. 5.9), на которой ниже синей прямой по полю образец находится в АФМ состоянии, между синей и красной прямой – в переходном, и выше красной прямой в чисто ФМ состоянии.

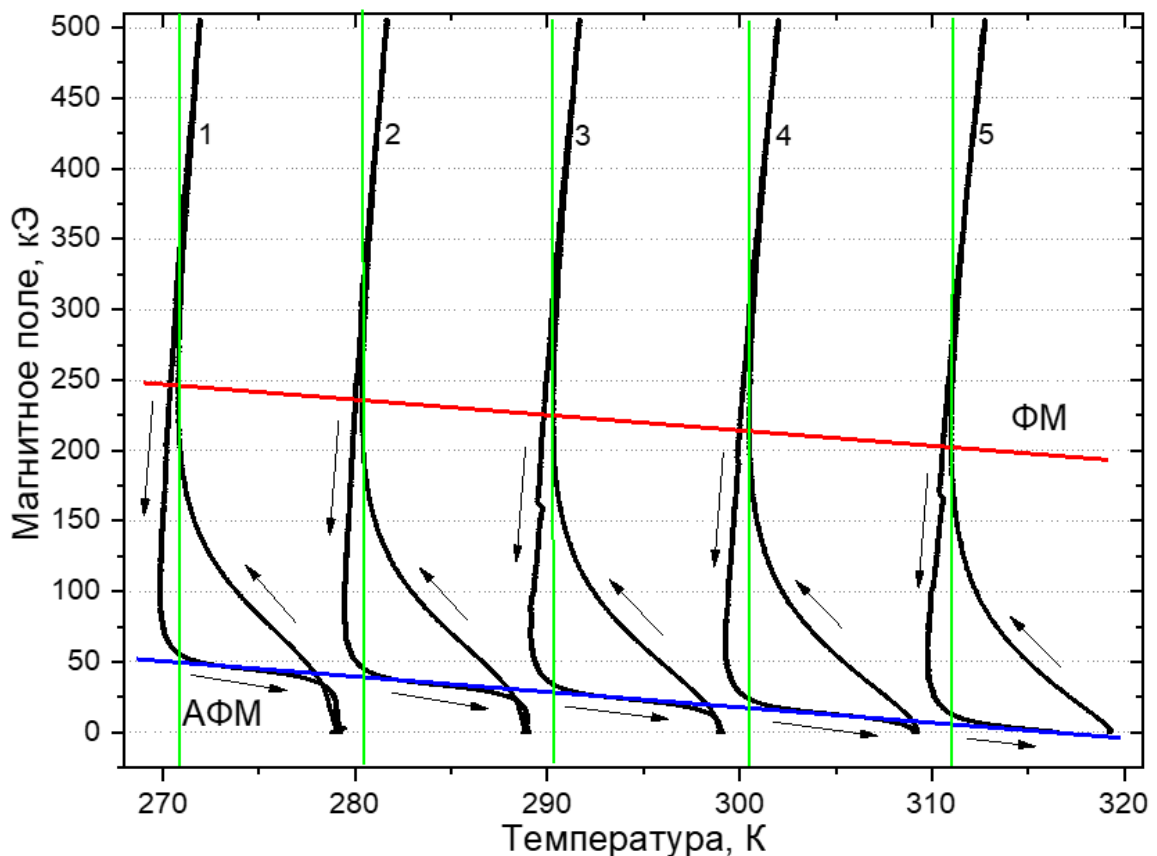


Рис. 5.9. Магнитная фазовая $H-T$ диаграмма сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, построенная по данным измерения МКЭ в импульсных магнитных полях до 500 кЭ при разных начальных температурах вблизи ФП 1-го рода.

Сравним полученные данные с результатами, полученными в других работах для сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. Необходимо отметить, что МК свойства образцов сплавов FeRh сильно зависят от метода получения и термической обработки, поэтому приводимые в литературе данные существенно разнятся. Как уже упоминалось рекордное значение ΔT -эффекта в сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в магнитном поле $H = 19,5$ кЭ получено в работе [193]: $\Delta T = -12,9$ К, и данный результат для сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ до сих пор не удалось превзойти. Например, в работе [194] максимальное значение МКЭ составило $\Delta T = -8,0$ К в поле 20 кЭ, а в [258] максимальное значение было несколько выше $\Delta T = -9,2$ К в поле 19 кЭ, и что характерно, оба результата получены в квазистационарных полях.

Зависимость величины ΔT -эффекта в сплаве FeRh от скорости приложения поля изучалась, например, в [256], и максимальное значение составило 10 кЭ/сек. В проведённых импульсных экспериментах магнитное поле изменялось в 1000 раз быстрее, и как было показано выше, в таких полях структурная подсистема (которая отвечает за охлаждение - обратный МКЭ) запаздывает, по сравнению с магнитной (которая отвечает за нагрев – прямой МКЭ). Таким образом, для получения максимального обратного ΔT -эффекта необходимо достаточно медленное введение (~ 10 кЭ/сек) магнитного поля величиной до 100 кЭ (в котором уже происходит насыщение обратного эффекта), что и было продемонстрировано в образце $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в [A7]: $\Delta T = -20,2$ К в поле $H = 80$ кЭ при $T_0 = 295$ К.

5.4. Выводы к Главе 5

В Главе 5 представлены исследования термодинамических свойств сплавов FeRh с составами близкими к эквиаtomному, в которых метамагнитный ФП между АФМ и ФМ фазами сливается с изоструктурным. В сильных магнитных полях в этих материалах наблюдается магнитоиндуцированный ФП 1-го рода и гигантский МКЭ. На основании представленных результатов были сформулированы следующие выводы:

1) Результаты ДСК сплава Fe₄₈Rh₅₂ в магнитных полях до 40 кЭ показали, что с ростом поля от 0 до 20 кЭ скрытая теплота прямого перехода ФМ-АФМ снижается с $\lambda = 4830$ Дж/кг до 3860 Дж/кг, а с ростом магнитного поля от 0 до 40 кЭ скрытая теплота обратного ФП снижается с $\lambda = 4810$ Дж/кг до 3040 Дж/кг что показывает, что в изотермических условиях разность энергий между АФМ и ФМ состояниями уменьшается при увеличении магнитного поля. В проведённых экспериментах λ в поле уменьшается с коэффициентом $d\lambda/dH \approx -42$ Дж/(кг·кЭ), а температуры метамагнитного изоструктурного ФП сдвигаются в область низких температур с коэффициентом $\omega = -0,8$ К/кЭ.

2) Для полного формирования высокотемпературной ФМ фазы в сплаве Fe₄₈Rh₅₂ при изотермических условиях достаточно магнитного поля в 120 кЭ, причём при включении поля поглощается изотермическое тепло в количестве $\Delta Q\uparrow = 4600$ Дж/кг. При снятии магнитного поля выделяется меньшее количество тепла $\Delta Q\downarrow = 4000$ Дж/кг. Таким образом, работа магнитного поля в цикле намагничивания/размагничивания в изотермических условиях составляет $\delta A = \Delta Q\uparrow - \Delta Q\downarrow = 600$ Дж/кг.

3) Величина обратного магнитокалорического эффекта в сплавах FeRh при начальных температурах в области метамагнитного изоструктурного фазового перехода 1-го рода растёт до поля насыщения, выше которого наблюдается прямой магнитокалорический эффект, свидетельствующий о полном завершении магнитоиндуцированного фазового перехода. При быстром росте внешнего магнитного поля (~ 1 кЭ/мс) наблюдается запаздывание перестройки структурной подсистемы, по сравнению с магнитной.

Максимальное значение обратного ΔT -эффекта в сплаве Fe₄₈Rh₅₂, который измерялся с помощью ВОДТ в импульсных магнитных полях до 125 кЭ, составил: $\Delta T = -9,7$ К в магнитном поле $H = 100$ кЭ при $T_0 = 295$ К, причём в данном поле достигается насыщение обратного МКЭ, а поля выше 100 кЭ приводят к разогреву образца, что свидетельствует о полном завершении магнитоиндуцированного ФП. При этом, в тех же образцах возможно получение большего обратного ΔT -эффекта при сокращении времени воздействия магнитного поля, что объясняется процессами релаксации в структурной подсистеме сплава вблизи магнитоиндуцированного ФП.

3) Максимальное значение обратного ΔT -эффекта в сплаве Fe₄₉Rh₅₁, полученное при возрастании магнитного поля до $H = 200$ кЭ, составляет $\Delta T = -8,5$ К при $T_0 = 310$ К, а дальнейшее

увеличение поля ведёт к нагреву образца. Максимальное значение обратного ΔT -эффекта при снижении магнитного поля от $H = 500$ кЭ до 65 кЭ при этом составило $\Delta T = -9,8$ К.

4) Температура образцов сплавов FeRh в импульсном магнитном поле изменяется необратимо (понижается), если начальная температура эксперимента располагается в области гистерезиса магнитоструктурного ФП 1-го рода: $AF_F < T_0 < F_F$. Начальная температура $T_0 = 307$ К образца Fe₄₈Rh₅₂ попадала в область температурного гистерезиса сплава, поэтому по окончании магнитного импульса в 85 кЭ его температура оказалась на ~ 1 К ниже T_0 . Аналогичное поведение отмечено в сплаве Fe₄₉Rh₅₁ - конечная температур оказалась на 2,5 К ниже начальной $T_0 = 320$ К по окончании магнитного импульса в 500 кЭ.

Представленные в Главе 5 результаты исследований были опубликованы в работах [А6, А10, А15, А17, А18], а также вошли в сборники материалов конференций [А29, А30, А33-А39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью оригинальной методики получены результаты по прямому параллельному измерению МКЭ в адиабатических ΔT и изотермических ΔQ условиях в магнитных твердотельных материалах с ФП разного типа в поле биттеровского магнита $H = 140$ кЭ. Вблизи точки Кюри в чистом Gd при $T_0 = 293$ К: $\Delta T = 17,7$ К и $\Delta Q = 5900$ Дж/кг. Вблизи магнитного изоструктурного ФП 1-го рода в соединении $\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.73}\text{P}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$ при $T_0 = 314$ К: $\Delta T = 8,2$ К и $\Delta Q = 6000$ Дж/кг. Вблизи магнитоструктурного ФП 1-го рода в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$: $\Delta T = 8,4$ К при $T_0 = 340$ К, и $\Delta Q = 4900$ Дж/кг при $T_0 = 343$ К.

2. Проведённые в сильных импульсных магнитных полях до $H = 300$ кЭ эксперименты показывают, что композитный материал на основе бинарного соединения MnAs в качестве наполнителя и связующим из фенолполивинилацетата (18% об. доля) в области температур магнитоструктурного ФП 1-го рода обладает величиной МКЭ, сравнимой с величиной МКЭ в чистом монокристаллическом MnAs: $\Delta T = 12,5$ К против $\Delta T = 15$ К в поле $H = 100$ кЭ, при этом отличается большей механической стабильностью при термоциклировании и периодическом воздействии сильных магнитных полей, что делает данный композитный материал перспективным для применения в технологии магнитного охлаждения.

3. В сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$ при начальной температуре $T_0 = 309,2$ К в импульсном магнитном поле $H = 500$ кЭ получено рекордное для сплавов Гейслера значение МКЭ: $\Delta T = 20,5$ К. Кроме того, на основе прямых измерений ΔT -эффекта в области температур магнитоструктурного ФП 1-го рода в импульсном магнитном поле 500 кЭ и измерений намагниченности в стационарных магнитных полях до 70 кЭ построена магнитная фазовая H - T диаграмма сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$. На фазовой диаграмме обнаружена трикритическая точка в поле $H_{кр} = 302$ кЭ при температуре $T_{кр} = 334$ К, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линию ФП 2-го рода. Температура окончания M_F мартенситного ФП на фазовой диаграмме сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$ линейно возрастает до трикритической точки с наклоном 9,19 кЭ/К.

4. Для исследования быстропротекающих термодинамических процессов в твердотельных магнитных материалах в сильных импульсных магнитных полях предложен и испытан новый метод бесконтактного измерения температуры образцов, основанный на применении волоконно-оптического датчика температуры. Новый метод позволяет осуществить прямое измерение температурного отклика с разрешением порядка 0,1 К по температуре и 1 мкс по времени, исключая при этом влияние электромагнитных помех на измерительный зонд. Одновременно с измерением температуры может производиться измерение намагниченности образца индукционным методом, что совокупно позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала, включая

кинетические эффекты, проявляющиеся при ФП в твердотельных магнетиках.

5. Величина обратного МКЭ при начальных температурах в области метамагнитного изоструктурного ФП 1-го рода в сплавах FeRh (с составами близкими к эквиаtomному) возрастает до поля насыщения, выше которого меняется знак эффекта и наблюдается прямой МКЭ, что свидетельствует о полном завершении магнитоиндуцированного ФП антиферромагнетик-ферромагнетик. В проведённых бесконтактным методом экспериментах для сплава Fe₄₈Rh₅₂ при начальной температуре $T_0 = 295$ К МКЭ составил $\Delta T = -9,7$ К в поле насыщения $H = 100$ кЭ.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА

Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science

- A1. Kamantsev, A.P.** Thermodynamic and relaxation processes near Curie point in gadolinium / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina // *Solid State Phenomena*. – 2014. – V. 215. – P. 113-118.
- A2. Kamantsev, A.** Fundamental physical restrictions on power of magnetocaloric refrigeration based on gadolinium working body / A. Kamantsev, V. Koledov, A. Mashirov, E. Dilmieva, V. Shavrov, J. Cwik, I. Tereshina // *Refrigeration Science and Technology Proceedings (Thermag VI)*. – 2014. – P. 89-90.
- A3. Kamantsev, A.P.** Magnetocaloric and thermomagnetic properties of Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, A.S. Los, V.I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I.S. Tereshina, Yu.S. Koshkid'ko, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, P. Ari-Gur // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – №. 16. – P. 163903.
- A4. Guillou, F.** Field dependence of the magnetocaloric effect in MnFe(P,Si) materials / F. Guillou, H. Yibole, **A. Kamantsev**, G. Porcari, J. Cwik, V. Koledov, N.H. van Dijk, E. Brück // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – V. 51. – №. 11. – P. 2503904.
- A5. Kamantsev, A.P.** Magnetocaloric effect of gadolinium at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V. 233-234. – P. 216-219.
- A6. Kamantsev, A.P.** Properties of metamagnetic alloy Fe₄₈Rh₅₂ in high magnetic fields / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, J. Porcari, M. Topic // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. – 2015. – V. 79. – №. 9. – P. 1086–1088. {**Каманцев, А.П.** Свойства метамагнитного сплава Fe₄₈Rh₅₂ в сильных магнитных полях / А.П. Каманцев, В.В. Коледов, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева, В.Г. Шавров, Я. Цвик, И.С. Терешина, М.В. Лянге, В.В. Ховайло, Дж. Поркари, М. Топич // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2015. – Т. 79. – №. 9. – С. 1230-1232.}
- A7. Aliev, A.M.** Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: Fe₄₈Rh₅₂ and Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ / A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, **A.P. Kamantsev**, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul', V. Sampath // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 109. – №. 20. – P. 202407.
- A8. Kamantsev, A.P.** Investigation of magnetocaloric effect by the fast response infrared optical temperature probe / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, L.N. Butvina, I.S.

Tereshina, A.S. Los, A. Gilewski, N.H. Yen, P.T. Thanh, N.H. Dan // Refrigeration Science and Technology Proceedings (Thermag VII). – 2016. – P. 263-266.

A9. Dilmieva, E.T. Experimental simulation of a magnetic refrigeration cycle in high magnetic fields / E.T. Dilmieva, **A.P. Kamantsev**, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina // Physics of the Solid State. – 2016. – V. 58. – №. 1. – P. 81–85. {Дильмиева, Э.Т. Экспериментальное моделирование цикла магнитного охлаждения в сильных магнитных полях / Э.Т. Дильмиева, **А.П. Каманцев**, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.Г. Шавров, J. Cwik, И.С. Терешина // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 1. – С. 82-86.}

A10. **Kamantsev, A.P.** Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields with the help of infrared fiber optical temperature sensor / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, N.H. Yen, P.T. Thanh, V.M. Quang, N.H. Dan, A.S. Los, A. Gilewski, I.S. Tereshina, L.N. Butvina // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 440. – P. 70-73.

A11. Mashirov, A.V. Magnetostructural phase transition in Ni-Mn-Ga-Cu alloy at micro- and nanosize levels / A.V. Mashirov, A.V. Irzhak, N.Yu. Tabachkova, F.O. Milovich, **A.P. Kamantsev**, D. Zhao, J. Liu, V.G. Kolesnikova, V.V. Rodionova, V.V. Koledov // IEEE Magnetics Letters. – 2019. – V. 10. – P. 6107404.

A12. Koshkid'ko, Yu.S. Giant reversible adiabatic temperature change and isothermal heat transfer of MnAs single crystals studied by direct method in high magnetic fields / Yu.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, J. Cwik, K. Rogacki, D. Kowalska, **A.P. Kamantsev**, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.P. Sivachenko, S.N. Shevyrtalov, V.V. Rodionova, I.V. Shchetinin, V. Sampath // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 798. – P. 810-819.

A13. Amirov, A.A. Direct measurements of the magnetocaloric effect of Fe₄₉Rh₅₁ using the mirage effect / A.A. Amirov, F. Cugini, **A.P. Kamantsev**, T. Gottschall, M. Solzi, A.M. Aliev, Yu.I. Spichkin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 127. – №. 23. – P. 233905.

A14. Batdalov, A.B. Specific heat, electrical resistivity, and magnetocaloric study of phase transition in Fe₄₈Rh₅₂ alloy / A.B. Batdalov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, **A.P. Kamantsev**, A.V. Mashirov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 128. – №. 1. – P. 013902.

A15. **Kamantsev, A.P.** Magnetocaloric effect in alloy Fe₄₉Rh₅₁ in pulsed magnetic fields up to 50 T. / A.P. Kamantsev, A.A. Amirov, Yu.S. Koshkid'ko, C. Salazar Mejía, A.V. Mashirov, A.M. Aliev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Physics of the Solid State. – 2020. – V. 62. – №. 1. – P. 160–163. {**Каманцев, А.П.** Магнитокалорический эффект в сплаве Fe₄₉Rh₅₁ в импульсных магнитных полях до 50 Тл / А.П. Каманцев, А.А. Амиров, Ю.С. Кошкидько, К. Салазар Мехиа, А.В. Маширов, А.М. Алиев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – С. 117-120.}

Публикации в журналах, вошедших в Перечень изданий, рекомендованных ВАК

- A16.** Дильмиева, Э.Т. Измерение намагниченности материалов в сильных магнитных полях при адиабатических условиях / Э.Т. Дильмиева, **А.П. Каманцев**, А.В. Маширов, В.В. Коледов // Нелинейный мир. – 2015. – Т. 13. – №. 2. – С. 9-11.
- A17.** **Каманцев, А.П.** Калориметрические исследования сплава Fe₄₈Rh₅₂ в сильных магнитных полях / А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, А.В. Маширов, В.В. Коледов // Нелинейный мир. – 2015. – Т. 13. – №. 2. – С. 18-20.
- A18.** **Каманцев, А.П.** Применение волоконно-оптического датчика температуры для измерения магнитокалорического эффекта в импульсных магнитных полях / А.П. Каманцев, А.В. Маширов, В.В. Коледов, Л.Н. Бутвина // Нелинейный мир. – 2017. – Т. 15. – №. 2. – С. 63-66.
- A19.** Амиров, А.А. Управляемый электрическим полем магнитный переход в магнитоэлектрических композитах на основе сплава Fe₄₉Rh₅₁ / А.А. Амиров, А.С. Старков, И.А. Старков, **А.П. Каманцев**, В.В. Родионов // Письма о материалах. – 2018. – Т. 8. – №. 3. – С. 353-357.
- A20.** **Каманцев, А.П.** Магнитокалорический эффект и намагниченность композитного материала на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 40 кЭ / А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Л.Н. Бутвина, А.В. Головчан, А.П. Сиваченко, Б.М. Тодрис, В.И. Вальков, А.В. Кошелев, Г.А. Шандрюк // Челябинский физико-математический журнал. – 2020. – Т. 5. – С. 537–544.

Патенты

- A21.** Коледов В.В., Шавров В.Г., Маширов А.В., Цвик Я., Кошкидько Ю.С., Фон Гратовски С.В., **Каманцев А.П.**, Дильмиева Э.Т. Патент на изобретение № 2571184 «Способ и устройства для измерения магнитокалорического эффекта». Опубликовано: 27.02.2016. Бюл. № 06.

Публикации в трудах конференций и тезисы докладов

- A22.** **Каманцев А.П.**, Коледов В.В., Маширов А.В., Калимуллина Э.Т., Шавров В.Г., Цвик Я., Терешина И.С., Гонзалес Л., Эрнандо Б. Экспериментальное измерение магнитокалорического эффекта в перспективных материалах в сильных магнитных полях. Международная зимняя школа физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXV». Тезисы докладов. «Гранатовая бухта», Верхняя Сысерть, 23 февраля - 1 марта 2014 г., с. 21.
- A23.** **A. Kamantsev**, V. Koledov, A. Mashirov, E. Kalimullina, V. Shavrov, et al. Magnetocaloric effect of prospective materials at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields. INTERMAG 2014 DIGEST BOOK, IEEE International Magnetism Conference, Dresden, Germany, 4 - 8 May 2014, pp. 3206-3207.

- A24. Kamantsev A.P.,** Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmieva E.T., Shavrov V.G., Cwik J., Tereshina I.S. Magnetocaloric effect of gadolinium at adiabatic and quasi-isothermal conditions in magnetic fields up to 14 T. Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), 29 June – 3 July 2014, p. 497.
- A25. Kamantsev A.P.,** Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmieva E.T., Shavrov V.G., Cwik J., Tereshina I.S., Khovaylo V.V. Direct measurements of magnetocaloric properties of prospective materials at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields. Магнитные материалы. Новые технологии. Тезисы докладов VI Байкальской международной конференции (VICMM-2014). пос. Б. Голоустное, Иркутская обл., 19-23 августа 2014, с. 166.
- A26. Каманцев А.П.,** Коледов В.В., Дильмиева Э.Т., Маширов А.В., Шавров В.Г., F. Guillou. Измерение намагниченности материалов в сильных магнитных полях при адиабатических условиях. Тезисы докладов. XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15), 13-20 ноября 2014, Екатеринбург, с.51.
- A27. H. Yibole, F. Guillou, G. Porcari, A.P. Kamantsev, J. Cwik, V. Koledov, E. Brück.** High field measurement of the magnetocaloric effect in MnFe(P,Si) materials. 2015 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG), Beijing, China, 11-15 May 2015, p. 7157652.
- A28. E. Dilmieva, V. Koledov, A. Kamantsev, V. Shavrov, A. Mashirov, I. Tereshina, V. Nizhankovskii.** Direct measurements of the crucial characteristics of MCE refrigeration in high magnetic fields in a Gd sample. Book of Abstracts. 20th International Conference on Magnetism (ICM-2015), 5-10 July 2015, Barcelona, Spain, p. Mo.L-P37.
- A29. А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, А.В. Маширов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров и др.** Метамагнитные сплавы Fe-Rh в магнитных полях до 140 кЭ. Сборник трудов XI Международного семинара «Магнитные фазовые переходы», г. Махачкала, 19-21 ноября 2015 г., с. 55-58.
- A30. Каманцев А.П.,** Маширов А.В., Коледов В.В., Шавров В.Г., М. Топич, Перов Н.С., Родионов В.В., Родионова В.В., Анноаразов М.П. Квазидиамагнетизм в метамагнитных сплавах Fe-Rh. Международная зимняя школа физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXVI». Тезисы докладов. «Гранатовая бухта», Верхняя Сысерть, 21-27 февраля 2016 г., с. 82.
- A31. A. Kamantsev, A. Mashirov, E. Dilmieva, V. Koledov, V. Shavrov, L. Butvina.** Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields. Abstracts of VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016), August 15-19, 2016, Krasnoyarsk, Russia, p. 49.
- A32. V. Shavrov, E. Dilmieva, A. Kamantsev, V. Koledov, A. Mashirov, J. Cwik, Yu. Koshkid'ko, I. Tereshina.** Experimental estimation of coefficient of performance (COP) of thermodynamic cycle on Gd in high magnetic fields. Abstracts of VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016), August 15-19, 2016, Krasnoyarsk, Russia, p. 520-521.

- A33. Каманцев А.П.,** Коледов В.В., Маширов А.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н. Применение волоконно-оптического датчика температуры для измерения магнитокалорического эффекта в сильных импульсных магнитных полях. Тезисы докладов. XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-17), 15-22 ноября 2016, Екатеринбург, с. 60.
- A34. А.Р. Kamantsev,** E. Dilmieva, V. Koledov, A. Mashirov, V. Shavrov, I. Tereshina, L.N. Butvina, A.S. Los, I. Koshkidko, J. Cwik, D.H. Nguyen, T.T. Pham, Y.H. Nguyen, Q.M. Vu. General working characteristics of magnetocaloric materials in high magnetic fields. 2017 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG), Dublin, Ireland, 24th - 28th April 2017, p. 8007633.
- A35. Kamantsev А.Р.,** Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Yen N.H., Thanh P.T., Quang V.M., Dan N.H., Los A.S., Gilewski A., Tereshina I.S., Butvina L.N. Application of infrared fiber-optical temperature sensor for magnetocaloric measurements in pulsed magnetic fields. Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 1–5 July 2017, Moscow, p. 483.
- A36. А.Р. Kamantsev,** V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, N.H. Yen, P.T. Thanh, V.M. Quang, N.H. Dan, A.S. Los, I.S. Tereshina, L.N. Butvina. Kinetics of phase transitions induced by temperature and magnetic field in magnetocaloric materials. International Baltic Conference on Magnetism 2017 (IBCM-2017). Book of Abstracts, 20-24 August, 2017, Svetlogorsk, p. 49.
- A37. А.П. Каманцев,** В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.Г. Шавров, А.С. Лось, Н.Х. Дэн, Л.Н. Бутвина. Исследование магнитокалорического эффекта в импульсных магнитных полях при помощи быстродействующего волоконно-оптического датчика температуры. Сборник трудов XII Международного семинара «Магнитные фазовые переходы», 7 сентября 2017 г., Махачкала, с. 118-121.
- A38. А.Р. Kamantsev,** V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, N.H. Yen, P.T. Thanh, V.M. Quang, N. H. Dan, A. S. Los, A. Gilewski, I. S. Tereshina, L. N. Butvina. Ultrafast infrared fiber optical temperature sensor for magnetocaloric effect measurements in pulsed magnetic fields. Abstracts of The 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2017), 10-13 December 2017, Phu Quoc, Vietnam, p. 114.
- A39. Kamantsev А.Р.,** Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Yen N.H., Thanh P.T., Quang V.M., Dan N.H., Los A.S., Butvina L.N. Infrared fiber optical probe for temperature measurements in pulsed magnetic fields. XXV Международная научно-техническая конференция и школа по фотозлектронике и приборам ночного видения, Москва, 24–26 мая 2018 г., Труды конференции, Том 1, с. 183-186.
- A40. Каманцев А.П.,** Коледов В.В., Маширов А.В., Шавров В.Г., Кошкидько Ю.С. Магнитокалорический эффект в сплавах Ni-Mn-Ga и Fe-Rh в магнитных полях до 50 Тл. Тезисы

докладов. XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19), 15-22 ноября 2018, Екатеринбург, с. 58.

A41. Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г. Магнитный фазовый переход в сплаве $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Брест 27-31 мая 2019 г., Материалы симпозиума, сс. 294-296.

A42. A. Kamantsev, V. Koledov and V. Shavrov. Magnetic-field dependence of magnetocaloric effect in Gd under different thermodynamic conditions. 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG 19), 3-7 June 2019, Košice, Slovakia, Book of Abstracts, p. 154.

A43. A. Kamantsev, V. Koledov, V. Shavrov. Field dependence of magnetocaloric effect in prospective materials under adiabatic and isothermal conditions. The 3rd International Baltic Conference on Magnetism (IBCM-2019), Book of Abstracts, Kaliningrad, Russia, 18-22 August 2019, p. 47.

A44. Y.S. Koshkid'ko, J. Cwik, I. Dubenko, A.B. Granovsky, E.T. Dilmieva, A.P. Kamantsev, A.V. Mashirov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, V.V. Marchenkov, E.B. Marchenkova. Magnetocaloric effect of ferromagnetic heusler alloys in high magnetic fields. VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019), September 08-13, 2019, Ekaterinburg, Russia, Book of Abstracts, Vol. I, pp. 470-471.

A45. А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров. Полевая зависимость магнитокалорического эффекта в перспективных материалах в адиабатическом и изотермическом случаях. Сборник трудов Международной конференции Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах, 15-20 сентября 2019 г., г. Махачкала, сс. 244-246.

A46. Каманцев А.П., Кошкидько Ю.С., Коледов В.В. Магнитокалорический эффект в перспективных материалах в импульсных магнитных полях до 50 Т. Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. Материалы IV Международной научной конференции (Донецк, 31 октября 2019 г.), Том 1: Физико-математические и технические науки. Часть 2, сс. 103-106.

A47. А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, А.В.Маширов, Ю.С. Кошкидько, В.В. Коледов, В.Г. Шавров. Магнитокалорический эффект в Mn-содержащих соединениях в сильных магнитных полях. Тезисы докладов XX Юбилейной Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20), 21-28 ноября 2019 г., г. Екатеринбург, с. 60.

A48. А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Л.Н. Бутвина, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, В.И. Вальков, С.В. Таскаев. Магнитокалорический эффект и намагниченность гадолиния в стационарных и импульсных магнитных полях до 40 кЭ. Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения: сборник тезисов, 16-20 сентября 2020 г., Гуниб, Дагестан, Россия, с. 38-40.

A49. **А.П. Каманцев,** В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Л.Н. Бутвина, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, А.П. Сиваченко, В.И. Вальков, А.В. Кошелев, Г.А. Шандрюк. Магнитокалорический эффект и намагниченность композитного MnAs в импульсных магнитных полях до 40 кЭ. Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения: сборник тезисов, 16-20 сентября 2020 г., Гуниб, Дагестан, Россия, с. 40-42.

A50. **Каманцев А.П.,** Коледов В.В, Шавров В.Г., Бутвина Л.Н Магнитокалорический эффект в перспективных материалах, измеренный с помощью волоконно-оптического датчика температуры в импульсных магнитных полях. Сборник материалов VIII Международной конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 5-9 октября 2020 г., Суздаль, с. 18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольм Г., Фриман А. Сильные магнитные поля //Успехи физических наук. – 1966. – Т. 88. – №. 4. – С. 703-723.
2. Вонсовский С. В. Ферромагнетизм как проблема упорядочения //Изв. АН СССР, сер. физич. – 1947. – Т. 11. – С. 485.
3. Гинзбург В. А. О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри //ЖЭТФ. – 1947. – Т. 17. – С. 833-836.
4. Néel L. Propriétés magnetiques des ferrites-ferrimagnetisme et antiferromagnetisme //Ann. Phys. – 1948. – Т. 3. – №. 2. – С. 137-198.
5. Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation //Phys. Rev. – 1962. – Т. 126. – №. 1. – С. 104-115.
6. Белов К.П. Магнитные превращения. – М.: Физматгиз, 1959.
7. Мушников Н.В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы: учеб. пособие / М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 168 с.
8. Мoya X., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions //Nature materials. – 2014. – Т. 13. – №. 5. – С. 439-450.
9. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. – CRC Press, 2003.
10. Franco V. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices //Progress in Materials Science. – 2018. – Т. 93. – С. 112-232.
11. Weiss P., Piccard A. Le phénomène magnéto-calorique //J. Phys. Théor. Appl. – 1917. – Т. 7. – №. 1. – С. 103-109.
12. Флёрв И.Н. и др. Калорические и мультикалорические эффекты в кислородных ферроиках и мультиферроиках //Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 3. – С. 421-431.
13. Gough J. A description of a property of caoutchouc on indian rubber; with some reflections on the case of the elasticity of this substance //Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester. – 1805. – Т. 1. – С. 288-295.
14. Joule J. P. On some thermo-dynamic properties of solids //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1859. – Т. 149. – С. 91-131.
15. Thomson W. On the thermoelastic and thermomagnetic properties of matter, Part I //Quart. J. Math. – 1855.
16. Thomson W. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter, Part II //Lond. Edinb. Dublin Phil. Mag. J. Sci. – 1878. – Т. 5. – №. 28. – С. 4-27.
17. Smith A. Who discovered the magnetocaloric effect? //The European Physical Journal H. – 2013. – Т. 38. – №. 4. – С. 507-517.

18. Warburg E. Magnetische untersuchungen //Annalen der Physik. – 1881. – T. 249. – №. 5. – C. 141-164.
19. Weiss P., Forrer R. Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel //Ann. Phys. – 1926. – T. 5. – C. 153-213.
20. Kobeko P., Kurtschatov J. Dielektrische eigenschaften der seignettesalzkristalle //Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1930. – T. 66. – №. 3. – C. 192-205.
21. Giaque W. F., MacDougall D. P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ //Phys. Rev. – 1933. – T. 43. – №. 9. – C. 768.
22. Collins S. C., Zimmerman F. J. Cyclic adiabatic demagnetization //Phys. Rev. – 1953. – T. 90. – №. 5. – C. 991.
23. Heer C. V., Barnes C. B., Daunt J. G. The design and operation of a magnetic refrigerator for maintaining temperatures below 1 K //Rev. Sci. Instrum. – 1954. – T. 25. – №. 11. – C. 1088-1098.
24. Brown G. V. Magnetic heat pumping near room temperature //Journal of Applied Physics. – 1976. – T. 47. – №. 8. – C. 3673-3680.
25. Rodriguez C., Brown L. C. The thermal effect due to stress-induced martensite formation in B-CuAlNi single crystals //Metallurgical and Materials Transactions A. – 1980. – T. 11. – №. 1. – C. 147-150.
26. Nikitin S. A. et al. The magnetocaloric effect in $Fe_{49}Rh_{51}$ compound //Physics Letters A. – 1990. – T. 148. – №. 6. – C. 363-366.
27. Mischenko A. S. et al. Giant electrocaloric effect in thin-film $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ //Science. – 2006. – T. 311. – №. 5765. – C. 1270-1271.
28. Neese B. et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature //Science. – 2008. – T. 321. – №. 5890. – C. 821-823.
29. Pecharsky V. K., Gschneidner Jr K. A. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ //Physical Review Letters. – 1997. – T. 78. – №. 23. – C. 4494.
30. de Oliveira N. A. Entropy change upon magnetic field and pressure variations //Applied physics letters. – 2007. – T. 90. – №. 5. – C. 052501.
31. Bonnot E. et al. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys //Physical review letters. – 2008. – T. 100. – №. 12. – C. 125901.
32. Mañosa L. et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy //Nature materials. – 2010. – T. 9. – №. 6. – C. 478-481.
33. Fähler S. et al. Caloric effects in ferroic materials: new concepts for cooling //Advanced Engineering Materials. – 2012. – T. 14. – №. 1-2. – C. 10-19.

34. Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Т. 21. – №. 23. – С. 233201.
35. Annaorazov M.P. et al. Anomalously high entropy change in FeRh alloy //Journal of applied physics. – 1996. – Т. 79. – №. 3. – С. 1689-1695.
36. Strässle T. et al. Magnetic cooling by the application of external pressure in rare-earth compounds //Physical Review B. – 2003. – Т. 67. – №. 5. – С. 054407.
37. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов I //ЖЭТФ. – 1937. – Т. 7. – С. 19.
38. Tishin A.M. Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions //Handbook of magnetic materials. – 1999. – Т. 12. – С. 395-524.
39. Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V. Magnetocaloric effect in inhomogeneous ferromagnets //Journal of Applied Physics. – 2013. – Т. 113. – №. 7. – С. 073907.
40. Dan'kov S.Y. et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium //Physical Review B. – 1998. – Т. 57. – №. 6. – С. 3478.
41. Tolédano J.C., Tolédano P. The Landau theory of phase transitions. – World Scientific, 1987.
42. Triguero C., Porta M., Planes A. Magnetocaloric effect in metamagnetic systems //Physical Review B. – 2007. – Т. 76. – №. 9. – С. 094415.
43. Mendive-Tapia E., Castán T. Magnetocaloric and barocaloric responses in magnetovolumic systems //Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 22. – С. 224421.
44. Tishin A. M., Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K. Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region //Physical Review B. – 1999. – Т. 59. – №. 1. – С. 503.
45. Kuz'min M.D. et al. Magnetic field dependence of the maximum adiabatic temperature change //Applied Physics Letters. – 2011. – Т. 99. – №. 1. – С. 012501.
46. Ortin J., Planes A., Delaey L. Hysteresis in shape-memory materials //The Science of Hysteresis: Hysteresis in shape-memory materials. – 2004. – Т. 3. – С. 467-553.
47. Pérez-Reche F. J. et al. Athermal character of structural phase transitions //Physical review letters. – 2001. – Т. 87. – №. 19. – С. 195701.
48. Pérez-Reche F.J. et al. Kinetics of martensitic transitions in Cu-Al-Mn under thermal cycling: Analysis at multiple length scales //Physical Review B. – 2004. – Т. 69. – №. 6. – С. 064101.
49. Marcos J. et al. Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys //Physical Review B. – 2002. – Т. 66. – С. 224413.
50. Салль С.А., Смирнов А.П. Фазовопереходное излучение и рост новой фазы //Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – №. 7. – С. 35-39.
51. Bychkov I. et al. Electromagnetic Waves Generation in $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.81}\text{GaFe}_{0.05}$ Heusler Alloy at Structural Phase Transition //Acta Physica Polonica A. – 2015. – Т. 127. – №. 2. – С. 588-590.

52. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1984.
53. Buchelnikov V.D. et al. The phase diagrams of Ni–Mn–Ga alloys in the magnetic field //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2007. – Т. 313. – №. 2. – С. 312-316.
54. Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Phenomenological analysis of thermal hysteresis in Ni-Mn-Ga Heusler alloys //Phase Transitions. – 2018. – Т. 91. – №. 5. – С. 469-476.
55. Vasil'ev A.N. et al. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ //Phys. Rev. B. – 1999. – Т. 59. – №. 2. – С. 1113.
56. Дикштейн И.Е. и др. Обратимый структурный фазовый переход в сплавах Ni-Mn-Ga в магнитном поле //Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72. – №. 2. – С. 536-541.
57. Божко А.Д. и др. Магнитные и структурные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ с памятью формы //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 115. – №. 5. – С. 1740-1755.
58. Анисимов М. А., Городецкий Е. Е., Запрудский В. М. Фазовые переходы с взаимодействующими параметрами порядка //Успехи физических наук. – 1981. – Т. 133. – №. 1. – С. 103-137.
59. Стишов С.М., Петрова А.Е. Критические точки и фазовые переходы //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 158. – №. 6. – С. 1215-1224.
60. Абдулвагидов Ш.Б. и др. Теплоемкость манганита $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ в полях до 15 Тл: аномальное критическое поведение ферромагнетика в магнитном поле и наблюдение трикритической точки //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. – Т. 84. – №. 1. – С. 33-36.
61. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – Т. 200. – №. 1. – С. 44-56.
62. Kamarád J., Kaštil J., Arnold Z. Practical system for the direct measurement of magneto-caloric effect by micro-thermocouples //Review of Scientific Instruments. – 2012. – Т. 83. – №. 8. – С. 083902.
63. Cugini F., Porcari G., Solzi M. Non-contact direct measurement of the magnetocaloric effect in thin samples //Review of Scientific Instruments. – 2014. – Т. 85. – №. 7. – С. 074902.
64. Cugini F. et al. Millisecond direct measurement of the magnetocaloric effect of a Fe_2P -based compound by the mirage effect //Applied Physics Letters. – 2016. – Т. 108. – №. 1. – С. 012407.
65. Christensen D.V. et al. Spatially resolved measurements of the magnetocaloric effect and the local magnetic field using thermography //Journal of Applied Physics. – 2010. – Т. 108. – №. 6. – С. 063913.

66. Döntgen J. et al. Modulation infrared thermometry of caloric effects at up to kHz frequencies //Review of Scientific Instruments. – 2018. – Т. 89. – №. 3. – С. 033909.
67. Döntgen J. et al. Millisecond Dynamics of the Magnetocaloric Effect in a First-and Second-Order Phase Transition Material //Energy Technology. – 2018. – Т. 6. – №. 8. – С. 1470-1477.
68. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr K.A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity //Journal of Applied Physics. – 1999. – Т. 86. – №. 1. – С. 565-575.
69. Casanova F. et al. Entropy change and magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ //Physical Review B. – 2002. – Т. 66. – №. 22. – С. 100401.
70. Dinesen A.R., Linderoth S., Mørup S. Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$ //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Т. 17. – №. 39. – С. 6257.
71. Moya X. et al. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ magnetic shape-memory alloy //Physical Review B. – 2007. – Т. 75. – №. 18. – С. 184412.
72. Levitin R. Z. et al. Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – Т. 170. – №. 1. – С. 223-227.
73. Карташев А.В. и др. Исследования интенсивного магнетокалорического эффекта //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 11. – С. 2027-2031.
74. Casanova F. et al. Direct observation of the magnetic-field-induced entropy change in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ giant magnetocaloric alloys //Applied Physics Letters. – 2005. – Т. 86. – №. 26. – С. 262504.
75. Tocado L., Palacios E., Burriel R. Direct measurement of the magnetocaloric effect in $Tb_5Si_2Ge_2$ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – Т. 290. – С. 719-722.
76. Plackowski T., Wang Y., Junod A. Specific heat and magnetocaloric effect measurements using commercial heat-flow sensors //Review of scientific instruments. – 2002. – Т. 73. – №. 7. – С. 2755-2765.
77. Marcos J. et al. A high-sensitivity differential scanning calorimeter with magnetic field for magnetostructural transitions //Review of scientific instruments. – 2003. – Т. 74. – №. 11. – С. 4768-4771.
78. Moya X. et al. Calorimetric study of the inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Т. 316. – №. 2. – С. e572-e574.
79. Basso V. et al. A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials //Review of Scientific Instruments. – 2008. – Т. 79. – №. 6. – С. 063907.
80. Jeppesen S. et al. Indirect measurement of the magnetocaloric effect using a novel differential scanning calorimeter with magnetic field //Review of Scientific Instruments. – 2008. – Т. 79. – №. 8. – С. 083901.

81. Miyoshi Y. et al. Heat capacity and latent heat measurements of CoMnSi using a microcalorimeter //Review of Scientific Instruments. – 2008. – T. 79. – №. 7. – C. 074901.
82. Sasso C.P. et al. Direct measurements of the entropy change and its history dependence in Ni–Mn–Ga alloys //Journal of Applied Physics. – 2008. – T. 103. – №. 7. – C. 07B306.
83. Podgornykh S.M. et al. Heat capacity of the Ni₅₀Mn₃₇(In_{0.2}Sn_{0.8})₁₃ alloy //Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – T. 266. – №. 1. – C. 012004.
84. Habarnau Y.R. et al. Direct observation of magnetocaloric effect by differential thermal analysis: Influence of experimental parameters //Physica B: Condensed Matter. – 2012. – T. 407. – №. 16. – C. 3305-3307.
85. Porcari G. et al. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys //Physical Review B. – 2012. – T. 86. – №. 10. – C. 104432.
86. Porcari G. et al. Direct magnetocaloric characterization and simulation of thermomagnetic cycles //Review of Scientific Instruments. – 2013. – T. 84. – №. 7. – C. 073907.
87. Stern-Taulats E. et al. Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy //Journal of Applied Physics. – 2014. – T. 115. – №. 17. – C. 173907.
88. Stern-Taulats E. et al. Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁ //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 21. – C. 214105.
89. Bourgault D. et al. Entropy change of a Ni_{45.5}Co_{4.5}Mn₃₇In₁₃ single crystal studied by scanning calorimetry in high magnetic fields: Field dependence of the magnetocaloric effect //Applied Physics Letters. – 2015. – T. 107. – №. 9. – C. 092403.
90. Marioni M.A., O'Handley R.C., Allen S.M. Pulsed magnetic field-induced actuation of Ni–Mn–Ga single crystals //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 83. – №. 19. – C. 3966-3968.
91. Katakura I. et al. Development of high-speed polarizing imaging system for operation in high pulsed magnetic field //Review of Scientific Instruments. – 2010. – T. 81. – №. 4. – C. 043701.
92. Kohama Y. et al. AC measurement of heat capacity and magnetocaloric effect for pulsed magnetic fields //Review of Scientific Instruments. – 2010. – T. 81. – №. 10. – C. 104902.
93. Kihara T. et al. Optical imaging and magnetocaloric effect measurements in pulsed high magnetic fields and their application to Ni–Co–Mn–In Heusler alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – T. 577. – C. S722-S725.
94. Kihara T. et al. Adiabatic measurements of magneto-caloric effects in pulsed high magnetic fields up to 55 T //Review of Scientific Instruments. – 2013. – T. 84. – №. 7. – C. 074901.
95. Gottschall T. et al. Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields //Physical Review B. – 2019. – T. 99. – №. 13. – C. 134429.

96. Kihara T. et al. Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn //Physical Review B. – 2014. – Т. 90. – №. 21. – С. 214409.
97. Nayak A. K. et al. Large field-induced irreversibility in Ni-Mn based Heusler shape-memory alloys: A pulsed magnetic field study //Physical Review B. – 2014. – Т. 90. – №. 22. – С. 220408.
98. Zavareh M.G. et al. Direct measurements of the magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields: The example of the Heusler alloy Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ //Applied Physics Letters. – 2015. – Т. 106. – №. 7. – С. 071904.
99. Mejía C.S. et al. Pulsed high-magnetic-field experiments: New insights into the magnetocaloric effect in Ni-Mn-In Heusler alloys //Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 117. – №. 17. – С. 17E710.
100. Gottschall T. et al. Dynamical Effects of the Martensitic Transition in Magnetocaloric Heusler Alloys from Direct ΔT_{ad} Measurements under Different Magnetic-Field-Sweep Rates //Physical Review Applied. – 2016. – Т. 5. – №. 2. – С. 024013.
101. Zavareh M.G. et al. Direct Measurement of the Magnetocaloric Effect in La(Fe,Si,Co)₁₃ Compounds in Pulsed Magnetic Fields //Physical Review Applied. – 2017. – Т. 8. – №. 1. – С. 014037.
102. Bourg M. E. et al. Electrodeposited submicron thermocouples with microsecond response times //Nano letters. – 2007. – Т. 7. – №. 10. – С. 3208-3213.
103. Umetsu R. Y. et al. Magnetic Field-Induced Reverse Martensitic Transformation and Thermal Transformation Arrest Phenomenon of Ni₄₁Co₉Mn₃₉Sb₁₁ Alloy //Metals. – 2014. – Т. 4. – №. 4. – С. 609-622.
104. Kamarád J. et al. Magneto-structural transitions induced at 1.2 K in Ni₂MnGa-based Heusler alloys by high magnetic field up to 60 T //Materials Research Express. – 2014. – Т. 1. – №. 1. – С. 016109.
105. Бозорт Р. Ферромагнетизм: Пер. с англ./Под. ред. Е.И. Кондорского и Б.Г. Лифшица //М.: Издательство иностранной литературы. – 1956. – 785 с.
106. Ламмеранер И., Штафль М. Вихревые токи // Пер. с чешского В.И. Дмитриева. - М.-Л.: Энергия. – 1967. – 208 с.
107. Colvin R.V., Legvold S., Spedding F. H. Electrical resistivity of the heavy rare-earth metals //Physical Review. – 1960. – Т. 120. – №. 3. – С. 741.
108. Базаров И.П. Термодинамика //М.: Высшая школа. – 1991. – 376 с.
109. Carnot S. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance //Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure. – 1872. – Т. 1. – С. 393-457.

110. Wood M. E., Potter W. H. General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity //Cryogenics. – 1985. – T. 25. – №. 12. – С. 667-683.
111. Brück E. Developments in magnetocaloric refrigeration //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – T. 38. – №. 23. – С. R381.
112. Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials //Reports on Progress in Physics. – 2005. – T. 68. – №. 6. – С. 1479.
113. Gómez J. R. et al. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – T. 17. – С. 74-82.
114. Kitanovski A., Tusek J., Poredos A. Magnetocaloric Energy Conversion. – Springer, 2015.
115. Aprea C. et al. The energy performances of a rotary permanent magnet magnetic refrigerator //International Journal of Refrigeration. – 2016. – T. 61. – С. 1-11.
116. Waske A. et al. Magnetocaloric materials for refrigeration near room temperature //MRS Bulletin. – 2018. – T. 43. – №. 4. – С. 269-273.
117. Smith A. et al. Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices //Advanced Energy Materials. – 2012. – T. 2. – №. 11. – С. 1288-1318.
118. Franco V. et al. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models //Materials Research. – 2012. – T. 42. – №. 1. – С. 305.
119. Lyubina J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – T. 50. – №. 5. – С. 053002.
120. Nikitin S.A. et al. Giant rotating magnetocaloric effect in the region of spin-reorientation transition in the NdCo5 single crystal //Physical Review Letters. – 2010. – T. 105. – №. 13. – С. 137205.
121. McEwen K. A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths //edited by Gschneider KA and Eyring L., North-Holland, Amsterdam. – 1978. – С. 411.
122. Белов К. П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. – Наука, 1990.
123. Cable J. W., Wollan E. O. Neutron diffraction study of the magnetic behavior of gadolinium //Physical Review. – 1968. – T. 165. – №. 2. – С. 733.
124. Burkhanov G.S. et al. Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 104. – №. 24. – С. 242402.
125. Brück E. et al. A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties //International journal of refrigeration. – 2008. – T. 31. – №. 5. – С. 763-770.
126. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 79. – №. 20. – С. 3302-3304.

127. Завадский Э.А., Вальков В.И. Магнитные фазовые переходы. – Наук. думка, 1980.
128. Zięba A., Shapira Y., Foner S. Magnetic phase diagram of MnAs: Effect of magnetic field on structural and magnetic transitions //Physics Letters A. – 1982. – Т. 91. – №. 5. – С. 243-245.
129. Pytlik L., Zięba A. Magnetic phase diagram of MnAs //Journal of Magnetism and Magnetic materials. – 1985. – Т. 51. – №. 1-3. – С. 199-210.
130. Łażewski J., Piekarz P., Parlinski K. Mechanism of the phase transitions in MnAs //Physical Review B. – 2011. – Т. 83. – №. 5. – С. 054108.
131. Tocado L., Palacios E., Burriel R. Adiabatic measurement of the giant magnetocaloric effect in MnAs //Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2006. – Т. 84. – №. 1. – С. 213-217.
132. Mitsiuk V.I. et al. Magnetostructural phase transitions in manganese arsenide single crystals //Physics of the Solid State. – 2012. – Т. 54. – №. 10. – С. 1988-1995.
133. Никольский Б.П. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. – Рипол Классик, 1971.
134. Xu K. et al. An indirect approach based on Clausius–Clapeyron equation to determine entropy change for the first-order magnetocaloric materials //Physics Letters A. – 2015. – Т. 379. – №. 47-48. – С. 3149-3154.
135. Carvalho A.M.G. et al. The isothermal variation of the entropy (ΔS_T) may be miscalculated from magnetization isotherms in some cases: MnAs and Gd₅Ge₂Si₂ compounds as examples //Journal of alloys and compounds. – 2011. – Т. 509. – №. 8. – С. 3452-3456.
136. de Campos A. et al. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in Mn_{1-x}Fe_xAs //Nature Materials. – 2006. – Т. 5. – №. 10. – С. 802-804.
137. Lima Sharma A.L. et al. Irreversibility in cooling and heating processes in the magnetocaloric MnAs and alloys //Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – №. 26. – С. 261910.
138. Balli M. et al. The “colossal” magnetocaloric effect in Mn_{1-x}Fe_xAs: What are we really measuring? //Applied Physics Letters. – 2009. – Т. 95. – №. 7. – С. 072509.
139. Tegus O. et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications //Nature. – 2002. – Т. 415. – №. 6868. – С. 150.
140. Brück E. et al. Magnetic refrigeration—towards room-temperature applications //Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Т. 327. – №. 2-4. – С. 431-437.
141. Brück E. et al. Magnetocaloric effects in MnFeP_{1-x}As_x-based compounds //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – Т. 290. – С. 8-13.
142. Cam Thanh D.T. et al. Magnetocaloric effect in MnFe(P, Si, Ge) compounds //Journal of applied physics. – 2006. – Т. 99. – №. 8. – С. 08Q107.
143. Cam Thanh D.T. et al. Structure, magnetism, and magnetocaloric properties of MnFeP_{1-x}Si_x compounds //Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 103. – №. 7. – С. 07B318.

144. Dung N.H. et al. From first-order magneto-elastic to magneto-structural transition in $(\text{Mn,Fe})_{1.95}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ compounds //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99. – №. 9. – C. 092511.
145. Yibole H. et al. Direct measurement of the magnetocaloric effect in $\text{MnFe}(\text{P}, \text{X})$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Ge}, \text{Si}$) materials //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – T. 47. – №. 7. – C. 075002.
146. Fries M. et al. Microstructural and magnetic properties of Mn-Fe-P-Si (Fe₂P-type) magnetocaloric compounds //Acta Materialia. – 2017. – T. 132. – C. 222-229.
147. He A., Mozharivskyj Y. Structural and magnetic properties of the $\text{MnFeSi}_x\text{P}_{1-x}$ magnetocaloric phases //Intermetallics. – 2019. – T. 105. – C. 56-60.
148. Guillou F. et al. Large recalescence-like event at the first cooling across the magnetic transition of $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ magnetocaloric materials //Scripta Materialia. – 2019. – T. 160. – C. 81-85.
149. Fries M. et al. Dynamics of the magnetoelastic phase transition and adiabatic temperature change in $\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.55}$ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – T. 477. – C. 287-291.
150. Graf T., Felser C., Parkin S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds //Progress in Solid State Chemistry. – 2011. – T. 39. – №. 1. – C. 1-50.
151. Webster P. J. et al. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa //Philosophical Magazine B. – 1984. – T. 49. – №. 3. – C. 295-310.
152. Fujii S., Ishida S., Asano S. Electronic structure and lattice transformation in Ni_2MnGa and Co_2NbSn //Journal of the Physical Society of Japan. – 1989. – T. 58. – №. 10. – C. 3657-3665.
153. Ullakko K. et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals //Applied Physics Letters. – 1996. – T. 69. – №. 13. – C. 1966-1968.
154. Hu F., Shen B., Sun J. Magnetic entropy change in $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ alloy //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 76. – №. 23. – C. 3460-3462.
155. Hu F. et al. Large magnetic entropy change in a Heusler alloy $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$ single crystal //Physical Review B. – 2001. – T. 64. – №. 13. – C. 132412.
156. Marcos J. et al. Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys //Physical Review B. – 2003. – T. 68. – №. 9. – C. 094401.
157. Pareti L. et al. Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the Ni-Mn-Ga Heusler alloy //The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. – 2003. – T. 32. – №. 3. – C. 303-307.
158. Ranjan R. et al. Powder X-ray diffraction study of the thermoelastic martensitic transition in $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.05}\text{Ga}_{0.95}$ //Physical Review B. – 2006. – T. 74. – №. 22. – C. 224443.
159. Krenke T. et al. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 1. – C. 014412.

160. Krenke T. et al. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–In alloys //Physical Review B. – 2006. – T. 73. – №. 17. – C. 174413.
161. Aksoy S. et al. Magnetization easy axis in martensitic Heusler alloys estimated by strain measurements under magnetic field //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 25. – C. 251915.
162. Khovailo V.V. et al. Magnetic properties of Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga Heusler alloys with a coupled magnetostructural transition //Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2002. – T. 65. – №. 9. – C. 924101-924104.
163. Khovaylo V.V. et al. Phase transitions in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga with a high Ni excess //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 22. – C. 224408.
164. Entel P. et al. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – T. 39. – №. 5. – C. 865.
165. Khovaylo V.V. et al. Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga as a case study //Physical Review B. – 2008. – T. 78. – №. 6. – C. 060403.
166. Buchelnikov V.D. et al. First-principles and Monte Carlo study of magnetostructural transition and magnetocaloric properties of Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga //Physical Review B. – 2010. – T. 81. – №. 9. – C. 094411.
167. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V. Magnetocaloric effect in Ni-Mn-X (X= Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys //The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – T. 112. – №. 7. – C. 633-665.
168. Sasso C. P. et al. Enhanced field induced martensitic phase transition and magnetocaloric effect in Ni₅₅Mn₂₀Ga₂₅ metallic foams //Intermetallics. – 2011. – T. 19. – №. 7. – C. 952-956.
169. Kalimullina E. et al. Magnetic shape memory microactuator //Physica Status Solidi (C). – 2014. – T. 11. – №. 5-6. – C. 1023-1025.
170. Kamantsev A. et al. New Approaches to Manipulation of Microbiological Objects //Physics Procedia. – 2016. – T. 82. – C. 15-20.
171. Dilmieva E.T. et al. Rapidly quenched ferromagnetic ribbons with shape memory for magnetically controlled micromechanic devices //Journal of Communications Technology and Electronics. – 2017. – T. 62. – №. 7. – C. 809-819.
172. Roy S. et al. Delocalization and hybridization enhance the magnetocaloric effect in Cu-doped Ni₂MnGa //Physical Review B. – 2009. – T. 79. – №. 23. – C. 235127.
173. Kataoka M. et al. Martensitic transition, ferromagnetic transition, and their interplay in the shape memory alloys Ni₂Mn_{1-x}Cu_xGa //Physical Review B. – 2010. – T. 82. – №. 21. – C. 214423.
174. Sokolovskiy V. et al. Magnetocaloric and magnetic properties of Ni₂Mn_{1-x}Cu_xGa Heusler alloys: An insight from the direct measurements and ab initio and Monte Carlo calculations //Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 114. – №. 18. – C. 183913.

175. Sarkar S. K. et al. Giant magnetocaloric effect from reverse martensitic transformation in Ni–Mn–Ga–Cu ferromagnetic shape memory alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 670. – C. 281-288.
176. Antonov V. N. et al. Electronic structure and X-ray magnetic circular dichroism in the Ni–Mn–Ga Heusler alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 695. – C. 1826-1837.
177. Zhao D. et al. Enhanced caloric effect induced by magnetoelastic coupling in NiMnGaCu Heusler alloys: Experimental study and theoretical analysis // *Physical Review B*. – 2017. – T. 96. – №. 22. – C. 224105.
178. Li Z. et al. Large low-field magnetocaloric effect in a directionally solidified Ni₅₀Mn₁₈Cu₇Cu₂₅ alloy // *Intermetallics*. – 2017. – T. 88. – C. 31-35.
179. Chen J.H. et al. On entropy determination from magnetic and calorimetric experiments in conventional giant magnetocaloric materials // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – T. 123. – №. 14. – C. 145101
180. Brzoza A. et al. Composition dependence of martensitic transformation and crystal structure in Ni₅₀Mn₂₅Ga_{25-x}Cu_x Heusler alloys // *Intermetallics*. – 2019. – T. 109. – C. 157-161.
181. Kosogor A. et al. Magnetocaloric Effect Caused by Paramagnetic Austenite–Ferromagnetic Martensite Phase Transformation // *Metals*. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 11.
182. Stevens E. et al. Mastering a 1.2 K hysteresis for martensitic para-ferromagnetic partial transformation in Ni–Mn (Cu)–Ga magnetocaloric material via binder jet 3D printing // *Additive Manufacturing*. – 2021. – T. 37. – C. 101560.
183. Fallot M. Magnetic properties of iron alloys with iridium // *CR Hebd. Seances Acad. Sci.* – 1937. – T. 205. – C. 517-518.
184. Гражданкина Н.П. Магнитные фазовые переходы I рода // *Успехи физических наук*. – 1968. – T. 96. – №. 10. – C. 291-325.
185. Fallot M., Hocart R. Sur l'apparition du ferromagnétisme par élévation de température dans des alliages de fer et de rhodium // *Rev. Sci.* – 1939. – T. 77. – C. 498-500.
186. Bergevin F., Muldower L. Crystallographic study of an iron-rhodium alloy // *CR Acad Sci.* – 1961. – T. 252. – C. 1347-1349.
187. Shirane G. et al. Hyperfine fields and magnetic moments in the Fe–Rh system // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – T. 34. – №. 4. – C. 1044-1045.
188. Hofer E. Magnetic properties of Rh-rich FeRh alloy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – T. 27. – C. 1552-1555.
189. Zakharov A.I. et al. Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic iron–rhodium alloy // *Sov. Phys. JETP*. – 1964. – T. 19. – C. 1348-1353.

190. Levitin R.Z., Ponomarev K. Magnetostriction of the metamagnetic iron-rhodium alloy //Soviet Phys JETP. – 1966. – Т. 23. – №. 6. – С. 984-985.
191. Kouvel J.S., Hartelius C.C. Anomalous magnetic moments and transformations in the ordered alloy FeRh //Proceedings of the Seventh Conference on Magnetism and Magnetic Materials. – Springer, Boston, MA, 1962. – С. 1343-1344.
192. Richardson M. J., Melville D., Ricodeau J. A. Specific heat measurements on an FeRh alloy //Physics Letters A. – 1973. – Т. 46. – №. 2. – С. 153-154.
193. Annaorazov M.P. et al. Alloys of the Fe-Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators //Cryogenics. – 1992. – Т. 32. – №. 10. – С. 867-872.
194. Stern-Taulats E. et al. Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁ //Applied Physics Letters. – 2015. – Т. 107. – №. 15. – С. 152409.
195. Ponomarev B.K. Investigation of the Antiferro-Ferromagnetism Transition in an FeRh Alloy in a Pulsed Magnetic Field up to 300kOe //Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1973. – Т. 36. – С. 105.
196. Thiele J.U., Maat S., Fullerton E.E. FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media //Applied Physics Letters. – 2003. – Т. 82. – №. 17. – С. 2859-2861.
197. Marti X. et al. Room-temperature antiferromagnetic memory resistor //Nature Materials. – 2014. – Т. 13. – №. 4. – С. 367.
198. Нижанковский В.И., Цебро В.И. История создания и развития Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур //Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183. – №. 2. – С. 219-224.
199. Монтгомери Д. Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов: Магнитные и механические свойства конструкций из обычных и сверхпроводящих материалов: Пер. с англ. – Мир, 1971.
200. Херлах Ф. (ред.). Сильные и сверхсильные магнитные поля и их применение - Москва: Мир, 1988, 456 с.
201. <https://sps.honeywell.com/us/en/products/sensing-and-iot/sensors/temperature-sensors/rtd-sensors/700-series>
202. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Справочник. – Атомиздат, 1968.
203. Oesterreicher H., Parker F.T. Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K //Journal of Applied Physics. – 1984. – Т. 55. – №. 12. – С. 4334-4338.
204. Franco V., Blázquez J.S., Conde A. Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change //Applied Physics Letters. – 2006. – Т. 89. – №. 22. – С. 222512.

205. Franco V. et al. Field dependence of the magnetocaloric effect in Gd and $(\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{Al}_2$: Does a universal curve exist? //EPL (Europhysics Letters). – 2007. – Т. 79. – №. 4. – С. 47009.
206. Franco V. et al. Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: Application to Gd //Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106. – №. 10. – С. 103911.
207. Franco V., Conde A. Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials //international journal of refrigeration. – 2010. – Т. 33. – №. 3. – С. 465-473.
208. Romero-Muniz C. et al. Applicability of scaling behavior and power laws in the analysis of the magnetocaloric effect in second-order phase transition materials //Physical Review B. – 2016. – Т. 94. – №. 13. – С. 134401.
209. Law J. Y. et al. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect //Nature Communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-9.
210. Gottschall T. et al. On the S(T) diagram of magnetocaloric materials with first-order transition: Kinetic and cyclic effects of Heusler alloys //Acta Materialia. – 2016. – Т. 107. – С. 1-8.
211. Basso V. et al. Hysteresis and phase transition kinetics in magnetocaloric materials //physica status solidi (b). – 2018. – Т. 255. – №. 2. – С. 1700278.
212. Koshkid'ko Y. et al. Kinetic effects in the magnetic and magnetocaloric properties of metamagnetic $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.25}\text{B}_{0.75}$ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Т. 459. – С. 98-101.
213. Кобус А., Тушинский Я. Датчики Холла и магниторезисторы. – Рипол Классик, 1971.
214. Viehmann W. Magnetometer based on the Hall effect //Review of Scientific Instruments. – 1962. – Т. 33. – №. 5. – С. 537-539.
215. Буряк А.А., Карпова Н.Б. Очерки развития термоэлектричества. – Наукова думка, 1988.
216. Лоско К., Метте Г. Погрешности термомпар при измерении температуры в магнитных полях // Измерение температур и объектах новой техники. – М. : Мир, 1965. – С. 29-36.
217. Sample H. H., Neuringer L. J., Rubin L. G. Low temperature thermometry in high-magnetic fields. III Carbon resistors (0,5-4,2 K); thermocouples // Rev. Sci. Instrum.— 1974,— V. 45, N 1. P. 64-73.
218. McDonald D.W. Temperature measurement error due to the effects of time varying magnetic fields on thermocouples with ferromagnetic thermoelements // Rev. Sci. Instrum. – 1977. –V. 48, N 8, – P. 1106-1107.
219. Kollie T. G. Thermocouple errors due to magnetic field // Rev. Sci. Instrum. – 1977. –V. 48, N 5.- P. 501-511.

220. Butvina L. Polycrystalline fibers. Chapter 6. // *Infrared fiber optics* / CRC press, Cop. 1998. – P. 209-249.
221. Butvina L. N., Kolesnikov Y. G., Prokashev V. A. Crystalline fibres for the IR region // *Soviet lightwave communications*. – 1991. – Т. 1. – №. 1. – С. 65-70.
222. Butvina L.N. et al. Single-mode microstructured optical fiber for the middle infrared // *Optics letters*. – 2007. – Т. 32. – №. 4. – С. 334-336.
223. Butvina L.N. et al. Large-mode-area single-mode microstructured optical fibre for the mid-IR region // *Quantum Electronics*. – 2009. – Т. 39. – №. 3. – С. 283.
224. Butvina A.L., Butvina L.N., Okhrimchuk A.G. Composite three-layer potassium and silver halide fibre for the mid-IR range // *Quantum Electronics*. – 2019. – Т. 49. – №. 12. – С. 1137.
225. Рогальский А. Инфракрасные детекторы // Пер. с англ./под ред. А.В. Войцеховского. — Новосибирск: Наука, 2003. — 636 с.
226. Пономаренко В.П. Теллурид кадмия–ртути и новое поколение приборов инфракрасной фотоэлектроники // *Успехи физических наук*. – 2003. – Т. 173. – №. 6. – С. 649-665.
227. Джексон Р.Г. Новейшие датчики. // М.: Техносфера, 2007. - 384 с.
228. Алексеев Н.Г., Прохоров В.А., Чмутов К.В. Современные электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. – Химия, 1971.
229. Пономаренко В.П. Квантовая фотосенсорика // М.: АО" НПО Орион. – 2018.
230. Чечерников В.И. Магнитные измерения. – Изд. Московского ун-та, 1969.
231. Лагутин А.С., Ожогин В.И. Сильные импульсные магнитные поля в физическом эксперименте. – Энергоатомиздат, 1988.
232. Skourski Y. et al. High-field magnetization of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ // *Physical Review B*. – 2011. – Т. 83. – №. 21. – С. 214420.
233. Nakahata Y. et al. Precise measurement of magnetization characteristics in high pulsed field // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 111. – №. 7. – С. 07A712.
234. Eckert D. et al. High precision pick-up coils for pulsed field magnetization measurements // *Physica B: Condensed Matter*. – 2001. – Т. 294. – С. 705-708.
235. Вуль А.Ф., Тодрис Б.М. Импульсный магнитометр для измерений в сильных магнитных полях под давлением. – Донецк: ДонФТИ АН УССР, 1988.
236. Koshkid'ko Y.S. et al. Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Т. 433. – С. 234-238.
237. Benford S.M., Brown G. V. T-S diagram for gadolinium near the Curie temperature // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Т. 52. – №. 3. – С. 2110-2112.
238. Kouvel J. S., Fisher M. E. Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point // *Physical Review*. – 1964. – Т. 136. – №. 6A. – С. A1626.

239. Khovaylo V.V. et al. Reversibility and irreversibility of magnetocaloric effect in a metamagnetic shape memory alloy under cyclic action of a magnetic field // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Т. 97. – №. 5. – С. 052503.
240. Skokov K.P. et al. Magnetocaloric materials with first-order phase transition: thermal and magnetic hysteresis in $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ and $\text{Ni}_2.21\text{Mn}_{0.77}\text{Ga}_{1.02}$ // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 111. – №. 7. – С. 07A910.
241. Salazar-Mejía C. et al. Measurement-protocol dependence of the magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sb Heusler alloys // *Physical Review Applied*. – 2019. – Т. 11. – №. 5. – С. 054006.
242. Fujieda S. et al. Thermal transport properties of magnetic refrigerants $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ and their hydrides, and $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ and MnAs // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Т. 95. – №. 5. – С. 2429-2431.
243. Новиченок Н. Л., Шульман З. П. Теплофизические свойства полимеров. – Минск, Наука и техника – 1971. – 120 с.
244. Saparov B., Mitchell J. E., Sefat A. S. Properties of binary transition-metal arsenides (TAs) // *Superconductor Science and Technology*. – 2012. – Т. 25. – №. 8. – С. 084016.
245. Gronvold F., Snildal S., Westrum E. Manganese monoarsenide-thermodynamic properties in the range 5 to 700 K and transition behaviour // *Acta Chem. Scand*. – 1970. – Т. 24. – №. 1. – С. 285-298.
246. Schünemann J.W. et al. Specific heat capacity of $\text{Mn}_{1+\delta}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ single crystals // *Journal of alloys and compounds*. – 1992. – Т. 178. – №. 1-2. – С. 237-247.
247. Dilmieva E.T. et al. Formation of a martensitic twins structure in $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ Heusler alloy by high magnetic fields under adiabatic and isothermal conditions // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2017. – Т. 81. – №. 11. – С. 1283-1288.
248. Aliev A. et al. Magnetocaloric effect and magnetization in a Ni–Mn–Ga Heusler alloy in the vicinity of magnetostructural transition // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2004. – Т. 272. – С. 2040-2042.
249. Buchelnikov V.D. et al. The magnetocaloric effect in Ni-Mn-X (X= Ga, In) Heusler alloys and manganites with magnetic transition close to room temperature // *Solid State Phenomena*. – 2011. – Т. 168. – С. 165-168.
250. Devi P. et al. Reversible adiabatic temperature change in the shape memory Heusler alloy $\text{Ni}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}$: An effect of structural compatibility // *Physical Review Materials*. – 2018. – Т. 2. – №. 12. – С. 122401.
251. Koshkid'ko Y.S. et al. Direct in situ study of magnetocaloric effect and martensitic twins structure of Ni-Mn-Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 14 T // *Refrigeration Science and Technology*. – 2016. – С. 206-209.

252. Brück E. Chapter Four Magnetocaloric Refrigeration at Ambient Temperature //Handbook of magnetic materials. – 2007. – Т. 17. – С. 235-291.
253. Roy S.B. Magnetocaloric effect in intermetallic compounds and alloys //Handbook of magnetic materials. – Elsevier, 2014. – Т. 22. – С. 203-316.
254. Habiba U. et al. MnAs and MnFeP_{1-x}As_x-based magnetic refrigerants: A review //Materials Research Express. – 2020. – Т. 7. – С. 046106.
255. Аннаоразов М.П. Магнитный фазовый переход антиферромагнетизм-ферромагнетизм в сплавах железо-родий и использование его для магнитного охлаждения: диссертация доктора физико-математических наук: 01.04.11. - Москва, 1993. - 302 с.
256. Zverev V. I. et al. Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in Fe_{50.4}Rh_{49.6} //Applied Physics Letters. – 2016. – Т. 108. – №. 19. – С. 192405.
257. Staunton J. B. et al. Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh //Physical Review B. – 2014. – Т. 89. – №. 5. – С. 054427.
258. Chirkova A. et al. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions //Acta Materialia. – 2016. – Т. 106. – С. 15-21.

Список сокращений и условных обозначений

α, β – обменные константы в степенном разложении свободной энергии Ландау по параметрам порядка;

α_0 – линейный член в зависимости $\alpha(T)$;

η – фактора идеальности термодинамического цикла;

λ – скрытая теплота фазового перехода 1-го рода;

λ_p – длина волны, на которой спектральная плотность потока излучения чёрного тела достигает своего максимума

μ_B – элементарный магнитный момент (магнетон Бора);

ε – механическая деформация;

ξ_i – функция отклика, определяющая изменение энтропии в результате эффектов упорядочения/разупорядочения, вызванных приложением поля x_i ;

ρ – плотность вещества;

σ – одноосное механическое напряжение;

σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана;

Φ – излучательная способность тела;

φ – показатель степени в зависимости $\Delta T(H)$;

Ω – удельное электросопротивление вещества;

ω – коэффициент сдвига температур фазового перехода в 1-го рода в магнитном поле.

a, b, c – линейные комбинации модулей упругости второго, третьего и четвертого порядка соответственно;

$a_0 = 2,892 \times 10^{-3}$ м/К — константа из закона смещения Вина;

δA – работа магнитного поля за цикл намагничивания/размагничивания образца;

A_S, A_F – температуры начала и окончания образования аустенита при обратном мартенситном фазовом превращении;

AF_S, AF_F – температуры начала и окончания образования антиферромагнитной фазы при метамагнитном изоструктурном фазовом превращении;

B – индукция магнитного поля;

B_0 – объемная магнитоупругая постоянная;

B_m – максимальная индукция магнитного поля;

C – удельная теплоёмкость образца;

C_b – удельная теплоёмкость неманитного блока;

COP – коэффициент эффективности процесса;

d – диаметр образца;

E – электрическое поле;

E_0 – анизотропная магнитоупругая постоянная;

e – тетрагональная деформация, представляющая линейные комбинации компонентов тензора деформации;

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (energy dispersive X-ray spectroscopy);

F – свободная энергия Ландау;

f – частота;

H – напряжённость магнитного поля;

H_0 – равновесное магнитное поле фазового перехода

$H_{кр}$ – критическое магнитное поле;

h – шаг функции Хевисайда, описывающей разрывность в намагниченности;

I_ϕ – фототок;

J – плотность тока;

K – коэффициент пропорциональности между магнитокалорическим эффектом и квадратом намагниченности;

L – длина;

M – намагниченность;

M_0 – намагниченность насыщения;

M_b – масса немагнитного блока;

m – нормированный вектор намагниченности;

m_1, m_2 – массы образцов 1 и 2 соответственно;

M_S, M_F – температуры начала и окончания образования мартенситной фазы при прямом мартенситном фазовом превращении;

n – показатель степени в зависимости $\Delta Q(H)$;

P – поляризация тела;

P_e – мощность, рассеиваемая вихревыми токами;

P_S, P_F – температуры начала и окончания образования парамагнитной фазы при магнитоструктурном (или магнитном изотруктурном) фазовом переходе;

p – гидростатическое давление;

r – излучательная способность образца;

S – магнитная энтропия;

ΔS – изотермическое изменение магнитной энтропии;

T – температура тела (абсолютная);

T_0 – начальная температура;

T_C – точка (температура) Кюри;
 T_m – усреднённая температура мартенситного фазового превращения;
 T_{SR} – температура спиновой переориентации;
 $T_{кр}$ – критическая температура;
 ΔT – адиабатическое изменение температуры;
 ΔT_b – квазиизотермического изменения температуры немагнитного блока;
 ΔT_e – изменение температуры (разогрев) образца за счёт вихревых токов;
 t – время;
 ΔQ – изотермическое изменение (выделение или поглощение) количества тепла;
 ΔQ_e – удельная теплота, рассеиваемая вихревыми токами;
 U – внутренняя энергия тела;
 V – объем тела;
 \mathbf{X}_i ($i = 1, \dots, n$) – обобщённые координаты;
 \mathbf{x}_i ($i = 1, \dots, n$) – обобщённые силы;
 ZFC - FC - FH – протоколы измерений термомагнитных свойств материалов в магнитном поле:
zero field cooling - нагрев в поле после охлаждения без поля, *field cooling* - охлаждение в поле,
field heating - нагрев в поле.

АМР – активный магнитный регенеративный цикл;
 АФМ – антиферромагнетизм, антиферромагнитный;
 АЦП – аналогово-цифровой преобразователь;
 БКЭ – барокалорический эффект;
 ВОДТ – волоконно-оптический датчик температуры;
 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
 ДонФТИ – Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк;
 ИМВАНТ – Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий, г. Ханой, Вьетнам;
 КМ – композитный материал на основе бинарного соединения $MnAs$ в качестве наполнителя и связующим из фенолполивинилацетата;
 КПД – коэффициент полезного действия;
 МК – магнитокалорический;
 МКЭ – магнитокалорический эффект;
 МЛСМП – Международная лаборатории сильных магнитных полей и низких температур Польской академии наук, г. Вроцлав, Польша;
 ПМ – парамагнетизм, парамагнитный;

СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерференционный датчик, от англ. *Superconducting Quantum Interference Device* - сверхпроводящий квантовый интерферометр;

ФМ – ферромагнетизм, ферромагнитный;

ФП – фазовый переход (фазовое превращение);

ЦГДР – Лаборатории сильных магнитных полей Центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф, г. Дрезден, Германия;

ЭКЭ – эластокалорический эффект;

эКЭ – электрокалорический эффект;

ЭПФ – эффект памяти формы.

Благодарности

Прежде всего я хочу поблагодарить за помощь, ценные советы, наставления и консультации своего научного руководителя – Коледова В.В. и заведующего Лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им.В.А.Котельникова РАН Шаврова В.Г., с которыми я имел честь ежедневно трудиться во благо науки в течение 12 лет, с тех пор, как будучи студентом 3-го курса МФТИ попал в дружный коллектив Лаборатории. Я хочу сказать огромное спасибо всему нашему коллективу, в особенности Маширову А.В., Дильминой Э.Т., Кошкидько Ю.С., Морозову Е.В., Ветошко П.М., Кузнецову Д.Д. – без их помощи и поддержки не появилась бы эта диссертационная работа.

Я хотел бы выразить искреннюю благодарность коллективу физиков Челябинского государственного университета: Бучельникову В.Д., Бычкову И.В., Таскаеву С.В., Соколовскому В.В., Загребину М.А, в тесном и плодотворном сотрудничестве с которыми рождались новые идеи, озарения, подходы к решению проблем. Очень признателен коллегам из Лаборатории физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН: Батдалову А.Б, Алиеву А.М., Гамзатову А.Г., Амирову А.А., которые также работали со мною вместе и всегда очень поддерживали. Не менее ценно было взаимодействие с коллективом Лаборатории магнитных материалов БФУ им. И. Канта: Родионовой В.В., Родионовым В.В., Гриценко К.А, Колесниковой В.Г., которым я также искренне признателен.

Отдельную благодарность хотелось бы выразить коллективу Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша в лице: Нижанковского В.И, Цвика Я., Рогацкого К., Лося А.С., Королевского А., которые сделали сильные магнитные поля для меня действительно достижимыми и доступными.

Огромное спасибо коллегам, работающим в Институте материаловедения ВАНТ, г. Ханой, Вьетнам, в лице Дзена Н.Х., а также сотрудникам Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина: Валькову В.И., Сиваченко А.П., Тодрису Б.М., Головчану А.В., совместно с которыми мне посчастливилось выполнять эксперименты в сильных импульсных магнитных полях. Отдельную большую благодарность хочу выразить Бутвине Л.Н. из Научного центра волоконной оптики им. Е.М. Дианова, без кропотливого труда которого эти эксперименты просто не состоялись бы.

Благодарю сотрудников Лаборатории сильных магнитных полей Центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф, г. Дрезден, Германия: Салазар-Мехиа К., Скурского Ю., Готтшаль Т., Быкова Э.О. за их отзывчивость и готовность жертвовать личным временем для проведения физических экспериментов и получения результата.

Большое спасибо Ховайло В.В., Терешинной И.С., Краснопёрову Е.П. за поддержку и периодические обсуждения результатов работ. Я также хочу поблагодарить за поддержку и

ценные рекомендации своих друзей: Устимчика В.Е., Дробосюка М.О., Новосёлову Ю.П., Гудина С.А., Пойманова В.Д., а также всех, кто был неравнодушен к моим научным изысканиям.

Большое спасибо моим учителям: Козловой А.Г., Иголевичу И.А., Сереженко Е.Д., Карманову М.В., Горшкову А.В., Мирзоеву А.А., которые привили мне любовь к физике со школьной скамьи. Я очень благодарен своим родителям за терпение и поддержку на протяжении всего длительного времени создания данной работы.